



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**ESTUDO DA ADIÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ
COMO CARGA MINERAL EM POLIPROPILENO**

GUILHERME COLLE NASCIMENTO

**FLORIANÓPOLIS
2011**

GUILHERME COLLE NASCIMENTO

**ESTUDO DA ADIÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ
COMO CARGA MINERAL EM POLIPROPILENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella.

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori.

Florianópolis
2011

ESTUDO DA ADIÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO CARGA MINERAL EM POLIPROPILENO

Por
Guilherme Colle Nascimento

Dissertação julgada e aprovada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química** pelo **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elídio Angioletto

Prof. Dr. Michael Peterson

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Prof. Dr. Elita Urano de Carvalho

A minha família que respeitou os momentos destinados a este trabalho, tornando a vida pessoal e acadêmica plena de harmonia e sincronização.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao nosso senhor Deus por ter estado comigo em todo o desenvolvimento deste trabalho.

À minha esposa Gabriela Rodrigues Speck Nascimento, por ter-me apoiado e me incentivado no desenvolvimento deste trabalho em conjunto com as demais atividades impostas neste mesmo período.

À minha família, Aclésio Nascimento, Maria Colle Nascimento, Camila Colle Nascimento e Carolina Colle Nascimento, pela formação física, ética e moral que me propiciaram.

Aos meus sogros Vanderlei Speck e Maria Albertina Rodrigues Speck e minha cunhada Daniela Rodrigues Speck pelo incentivo e descontração nos momentos de folga desta fase concluída.

À estrutura física da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e a Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, em especial pelos laboratórios onde este trabalho foi realizado, o Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos e Compósitos – LAPRO.

Ao SENAIsc/Criciúma, por ter fornecido suporte em toda a jornada de estudos e principalmente pelos ensaios de caracterização dos materiais obtidos, por meio de sua estrutura física adequada e atualizada.

Aos meus colegas de viagens, o famoso Bate/Volta que realizamos durante a fase de realização das disciplinas Júnior Fiori, Felipe Zanette, Elton Mendes e Ramon Salvan.

Ao orientador Humberto Gracher Riella, orientando de forma sucinta o desenvolvimento dos trabalhos e ao co-orientador Márcio Antônio Fiori, que mesmo estando com sua agenda muito ocupada encontrava intervalo em pequenos períodos onde debatíamos sobre o andamento deste, inclusive nos finais de semana.

Aos envolvidos nas atividades desenvolvidas em laboratório, em especial ao Jaime de Oliveira Filho, Juliane Ronsoni e David Cechinel, bolsista do PIC-170.

“Perguntaram ao Dalai Lama: O que mais te surpreende na humanidade?

E ele respondeu: Os homens. Porque perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem dinheiro para recuperar saúde. E por pensarem ansiosamente no futuro, esquecem do presente de tal forma que acabam por não viver nem o presente nem o futuro. E vivem como se nunca fossem morrer, e morrem como se nunca tivessem vivido”

Dalai Lama.

RESUMO

Em meio a crises mundiais a procura por redução de custos e aumento de produtividade no ramo industrial, sem perda de qualidade final, tem sido intensa. Como um dos principais fatores de redução de custo aplica-se o estudo de matérias-primas alternativas para a confecção de novos produtos. Adjacente a esta situação, o desenvolvimento de tecnologias para o reaproveitamento de resíduos industriais nos mais diversos segmentos tem importante contribuição para o desenvolvimento sustentável de determinados setores. No intuito de confrontar estas duas situações atuais em evidência, este trabalho se propõe avaliar a possibilidade da incorporação de cinza de casca de arroz – CCA, resíduo do processo de beneficiamento do arroz, como substituição a cargas minerais em materiais poliméricos de polipropileno (PP). Por meio de planejamento experimental foram avaliados o efeito do tamanho de partícula e do percentual de carga (CCA), da vazão mássica de injeção e da temperatura de resfriamento do molde nas propriedades do compósito CCA-PP e na processabilidade por injeção. A caracterização da CCA foi realizada através de análise térmica simultânea (ATD/TG), dilatometria, análise química por fluorescência de raios x, análise mineralógica por difração de raios x e distribuição do tamanho de partícula por difração a laser. As propriedades mecânicas do compósito CCA-PP foram avaliadas por ensaios de tração, flexão e impacto Charpy, caracterização morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO) e para a caracterização térmica calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados mecânicos indicaram propriedade satisfatória para o compósito CCA-PP, em especial para as condições com 5,0 % em massa de CCA quando comparados com as propriedades mecânicas do PP virgem. O compósito CCA-PP apresentou aumento do grau de cristalinidade com o aumento da temperatura do molde e aumento da vazão mássica de injeção, consequentemente com melhorias nas propriedades mecânicas de tração e de flexão.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz, polipropileno, cargas minerais, compósito CCA-PP.

ABSTRACT

In the midst of global crises demand for cost reduction and increased productivity in the industrial sector, without loss of final quality has been intense. As a major factor in cost reduction applies to the study of alternative raw materials for making new products. Adjacent to this, the development of technologies for the reuse of industrial waste in several segments has an important contribution to the sustainable development of certain sectors. In order to confront these two situations present in evidence, this study aims to evaluate the possibility of incorporating rice husk ash - RHA, residue of the process of rice processing, such as replacement of mineral fillers in polymeric materials of polypropylene (PP). By means of experimental design were evaluated the effect of particle size and load percentage (RHA), the mass flow rate and injection mold cooling temperature on the properties of RHA-PP composites in the processability by injection. The characterization of the RHA was performed by simultaneous thermal analysis (STA), dilatometry, chemical analysis by x-ray fluorescence, x-ray diffraction and particle size distribution. The mechanical properties of composites RHA-PP were evaluated by tensile tests, bending and Charpy impact, morphological characterization via scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM) and characterization thermal by differential scanning calorimetry (DSC). The mechanical results indicate satisfactory property for the CCA-PP composites, especially for conditions with 5.0% by mass of CCA when compared with the mechanical properties of virgin PP. The CCA-PP composite showed higher degree of crystallinity with increase mold temperature and increase in mass flow of injection, consequently with improved mechanical properties of tensile and bending.

Keywords: Rice husk ash, polypropylene, mineral fillers, composite CCA-PP.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS – Copoli (Acrilonitrila/Butadieno/Estireno);
CCA – Cinza de Casca de Arroz;
CP – Corpo de prova;
CR – Elastômero de policloropreno;
DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura);
DTA – *Differential Thermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial);
EPDM – Elastômero de copoli (etileno/propileno/dieno);
EVA – Copoli (etileno/acetato de vinila);
FPM – Copoli (fluoreto de vinilideno/hexaflúor-propileno);
gl – Graus de liberdade;
HDT – *Heat Deflection Temperature* (Temperatura de Deflexão Térmica);
LMPP – Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos e Compósitos
MEV – Microscopia eletrônica de varredura;
MO – Microscopia Óptica;
MQ – Média quadrática;
NBR – Elastômero de copoli (butadieno/acrilonitrila);
PA – Poliamida;
PE – Polietileno;
PET – Poli (Tereftalato de Etileno);
POM – Poli (óxido de metileno);
PP – Polipropileno;
PPS – Poli (Sulfeto de Fenileno);
PS – Poliestireno;
PVC – Poli (Cloroeto de Vinila);
SBR – Elastômero de copoli (butadieno/acrilonitrila);
SENAIsc/Criciúma – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, unidade Criciúma;
SQ – Soma dos quadrados;
STA – *Simultaneous Thermal Analysis* (Análise Térmica Simultânea);
T.M. – Temperatura do molde;
T.P. – Tamanho de partícula;
TG – *Thermogravimetry* (Termogravimetria);
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina;
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense;
V.M.I. – Vazão mássica de injeção.

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Coeficiente de expansão térmica linear;
 $\sigma_{\text{esc.}}$ - Tensão de escoamento em tração;
 σ_{fM} - Tensão máxima em flexão;
 $\sigma_{\text{máx.}}$ - Tensão máxima em tração;
 C_i - Capacidade de injeção;
 c_p - Capacidade calorífica;
 C_p - Capacidade de plastificação;
 E - Módulo de elasticidade em tração;
 E_f - Módulo de elasticidade tangente em flexão;
 k - Condutividade térmica;
 n - Número de ciclos por hora;
 P_{cav} - Pressão da cavidade;
 P_f - Pressão de fechamento;
 P_{inj} - Pressão de injeção;
 P_{rec} - Pressão de recalque;
 T - Temperatura;
 T_g - Temperatura de transição vítrea;
 T_{inj} - Temperatura de injeção;
 T_m - Temperatura de fusão;
 T_{molde} - Temperatura do molde;
 t_{rec} - Tempo de recalque;
 t_{resfr} - Tempo de resfriamento;
 V - Volume;
 w - Peso moldado por ciclo;
 X_c - Cristalinidade;
 μ - micron ($\times 10^{-6}$ m);
 ρ - Massa específica.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização. Fonte: MANO, 1999, p. 8.....	36
Figura 2 – Representação esquemática de copolímeros (a) aleatórios, (b) alternados, (c) em bloco e (d) por enxerto. Os dois tipos de mero diferentes estão representados por círculos cinzas e negros. Fonte: CALLISTER, 2000, p.463.	36
Figura 3 – Representação esquemáticas de estruturas moleculares (a) lineares, (b) ramificados, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Os círculos representam as unidades mero individuais. Fonte: CALLISTER, 2002, p. 317.....	37
Figura 4 – Demonstração dos esferulitos. (a) Micrografia óptica com luz polarizada mostrando a Cruz de Malta (Fonte: CANEVAROLO, 2002, p. 70); (b) Esquema do esferulito com demonstração do crescimento a partir de um núcleo envolto em regiões amorfas (Fonte: MANRICH, 2005, p. 32).	40
Figura 5 – Reação para o preparo de polipropileno. Fonte: HARPER, 1999, p. 1.60.....	41
Figura 6 – Classificação comercial dos polímeros. Fonte: Adaptado de HEMAIS, 2003, p. 108.	43
Figura 7 – Superfície de fratura de compósitos com fibra de vidro. (a) Baixa adesão e (b) Alta adesão. Fonte: RABELLO (apud. SAWYER e GRUBB, 1996), 2000, p. 180.....	50
Figura 8 – Representação esquemática da dispersão e distribuição de aditivos. (a) Mal distribuído e mal disperso; (b) Bem distribuído e mal disperso; (c) Mal distribuído e bem disperso e (d) Bem distribuído e bem disperso. Fonte: RABELLO (apud. Morton-Jones, 1989), 2000, p. 234.	51
Figura 9 – Produção mundial do arroz em casca. Fonte Arroz Brasileiro, 2010.	52
Figura 10 – Área mundial plantada de arroz em casca. Fonte: Arroz Brasileiro, 2010.....	53
Figura 11 – Produção nacional de arroz em casca. Fonte Arroz Brasileiro, 2010.....	54
Figura 12 – (a) Casca de arroz; (b) Cinza de casca de arroz; (c) MEV da casca de arroz e (d) MEV da Cinza da casca de arroz. Fonte DELLA, 2006, p. 1176 e 1177.....	56
Figura 13 – Fluxograma da aplicação da cinza de casca de arroz a partir do beneficiamento de arroz. Fonte: Adaptado de DELLA, 2001, p. 779..	57

Figura 14 – Esquema de um equipamento para moldagem por injeção. Fonte: CALLISTER, 2002, p. 347.	62
Figura 15 – Molde de duas placas: (a) molde fechado, (b) molde abrindo e (c) molde acionado o sistema de extração e a peça caindo. Fonte: MANRICH, 2005, p. 362.	64
Figura 16 – Molde de três placas, sendo uma fixa, a intermediária com movimento de abertura e a móvel com movimento mais rápido de abertura. As peças se separam dos galhos no momento em que as placas se abrem. Fonte: MANRICH, 2005, p. 363.	64
Figura 17 – Fases do preenchimento do molde durante um ciclo de injeção. Fonte: MANRICH, 2005, p.301.	68
Figura 18 – Distribuição da orientação molecular ao longo da espessura da parede da peça. 1) e 3) Pouco orientado; 2) Muito orientado; 4) Muito pouco orientado. Fonte: MANRICH, 2005, p. 310.	69
Figura 19 – Fluxograma das atividades realizadas.	71
Figura 20 – Relação entre o sub-comando “fluxo” e a vazão mássica de injeção.	75
Figura 21 – (a) Fotografias dos corpos de prova injetados. Abaixo polipropileno virgem e acima com CCA e (b) Esquema do corpo de prova para impacto Charpy. Fonte: ABNT NBR 9564:1986 pág. 12. ..	78
Figura 22 – Gráfico da influência do tempo de moagem no tamanho de partícula da CCA.	81
Figura 23 – Distribuição de tamanho de partícula. (a) 3 minutos de moagem, (b) 5 minutos de moagem e (c) 10 minutos de moagem.	82
Figura 24 – Difratograma da CCA.	84
Figura 25 – Termograma da CCA.	85
Figura 26 – Curva Dilatométrica da CCA.	86
Figura 27 – Micrografias dos corpos de prova de impacto Charpy. Aumento de 18 x. (a) TP12/PC5; (b) TP6/PC15; (c) TP12/PC5; (d) TP6/PC5, com detalhe da região não fraturada; (e) TP9/PC10; (f) TP6/PC15 com destaque dos vazios gerados.	92
Figura 28 – Micrografias dos corpos de prova rompidos por tração. Aumento de 18 vezes: (a) TP12/PC15; (b) TP6/PC15; (c) TP12/PC5; (d) TP6/PC5; (e) TP9/PC10.	93
Figura 29 – Fotografias obtidas de topo das amostras fraturadas nos ensaios mecânicos de tração e impacto Charpy. Em ambas as imagens, os corpos de prova estão organizados da esquerda para a direita da seguinte maneira: TP12/PC15, TP6/PC15, TP12/PC5, TP6/PC5 e TP9/PC10. (a) Amostras fraturadas em tração; (b) Amostras fraturadas em testes de impacto Charpy.	94
Figura 30 – Micrografias obtidas de topo das amostras fraturadas em	

tração, com aumento de 51 vezes: (a) TP12/PC15 e (b) TP9/PC10.....	94
Figura 31 – Fotografias obtidas de topo das amostras fraturadas nos ensaios mecânicos. As amostras estão organizadas da seguinte forma: V4/T18, V21/T69, V21/T18, V4/T69 e V15/T45 (V4/T18).....	99
Figura 32 – Microscopias eletrônicas de varredura. (a) Amostra TP6/PC15 ilustrando a dispersão da CCA; (b) Amostra TP6/PC15 com medidas da partícula de CCA; (c) Amostra V4/T69 com destaque na baixa adesão Matriz/CCA e (d) Amostra TP6/PC5 demonstrando a baixa adesão entre Matriz/CCA.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características Físicas do Polipropileno.	42
Tabela 2 – Vantagens e Desvantagens na Aplicação de Polipropileno.	42
Tabela 3 – Propriedades dos compósitos com cargas inertes.	44
Tabela 4 – Planejamento Fatorial 2^2 e ponto central para as variáveis de composição.	74
Tabela 5 – Planejamento Fatorial 2^2 e ponto central para variáveis de processamento.	74
Tabela 6 – Parâmetros de Extrusão.	76
Tabela 7 – Parâmetros de Injeção.	76
Tabela 8 – Distribuição dos ensaios realizados pelos corpos de prova injetados.	77
Tabela 9 – Valores dos diâmetros médios das partículas de CCA para os diferentes tempos de moagem.	83
Tabela 10 – Análise química por fluorescência de raios x da CCA. ...	83
Tabela 11 – Tabela dos efeitos estimados para o Planejamento I.	87
Tabela 12 – Tabela Anova para o Planejamento I.	88
Tabela 13 Tabela dos coeficientes de regressão para o Planejamento I.	89
Tabela 14 – Tabela dos efeitos estimados para o Planejamento II.	96
Tabela 15 – Tabela Anova para o Planejamento II.	97
Tabela 16 – Tabela dos coeficientes de regressão para o Planejamento II.	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
2	OBJETIVOS	33
2.1	Objetivo Geral	33
2.2	Objetivos Específicos.....	33
3	REFERENCIAL TEÓRICO	35
3.1	Polímeros – Aspectos Gerais	35
3.1.1	<i>Introdução.....</i>	35
3.1.2	<i>Cristalinidade em Polímeros.....</i>	38
3.1.3	<i>Polipropileno</i>	41
3.2	Cargas Minerais	43
3.2.1	<i>Introdução.....</i>	43
3.2.2	<i>Carbonato de Cálcio.....</i>	44
3.2.3	<i>Negro-de-Fumo.....</i>	45
3.2.4	<i>Feldspatos.....</i>	45
3.2.5	<i>Alumina Tri-Hidratada ou Tri-Hidróxido de Alumínio</i>	45
3.2.6	<i>Sílica Natural</i>	46
3.2.7	<i>Sílica Sintética.....</i>	47
3.2.8	<i>Caulim.....</i>	47
3.2.9	<i>Talco</i>	48
3.2.10	<i>Agalmatolito.....</i>	48
3.3	Polímeros Compósitos.....	49
3.4	Cinza de Casca de Arroz – Aspectos Gerais	52
3.4.1	<i>Dados Sobre a Produção do Arroz</i>	52
3.4.2	<i>Casca de Arroz.....</i>	54
3.4.3	<i>Cinza de Casca de Arroz.....</i>	55
3.4.4	<i>Aplicação Industrial da CCA</i>	57
3.5	Processo de Injeção	61
3.5.1	<i>Introdução.....</i>	61
3.5.2	<i>Moldes.....</i>	62
3.5.3	<i>Zonas da Rosca da Injetora</i>	65
3.5.4	<i>Características da Injetora</i>	65
3.5.5	<i>Preenchimento do Molde</i>	67
3.5.6	<i>Considerações do Fluxo durante a Fase de Preenchimento da Cavityde relacionado com a Velocidade de Injeção e Temperatura de Resfriamento do Molde.....</i>	68
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	71
4.1	Preparação da Cinza de Casca de Arroz.....	71
4.2	Ensaio de Caracterização da CCA	72
4.2.1	<i>Análise Térmica Simultânea</i>	72

4.2.2	<i>Dilatometria</i>	72
4.2.3	<i>Análise Química</i>	73
4.2.4	<i>Análise Mineralógica</i>	73
4.3	Confecção dos Corpos de Prova	73
4.3.1	<i>Formulações</i>	73
4.3.1.1	Planejamento Experimental I: Condições de Composição	73
4.3.1.2	Planejamento Experimental II: Condições de processamento por injeção	74
4.3.2	<i>Extrusão</i>	75
4.3.3	<i>Injeção dos Corpos de Prova</i>	75
4.4	Ensaio de Caracterização do Compósito	76
4.4.1	<i>Tração Uniaxial</i>	77
4.4.2	<i>Impacto Charpy</i>	77
4.4.3	<i>Flexão Três Pontos</i>	78
4.4.4	<i>Análise Térmica</i>	78
4.4.5	<i>Morfologia – Microscópio Óptico</i>	79
4.4.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	Caracterização da Cinza da Casca de Arroz	81
5.1.1	<i>Moagem</i>	81
5.1.2	<i>Análise Química</i>	83
5.1.3	<i>Análise Mineralógica</i>	84
5.1.4	<i>Análise Térmica Simultânea</i>	84
5.1.5	<i>Dilatometria</i>	85
5.2	Caracterização do Composto CCA-PP: Planejamento Experimental I	86
5.2.1	<i>Ensaio Mecânicos</i>	86
5.2.2	<i>Microscopia Óptica</i>	91
5.3	Caracterização do Composto: Planejamento II	95
5.3.1	<i>Ensaio Mecânicos</i>	95
5.3.2	<i>Análise Térmica – DSC</i>	99
5.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	100
6	CONCLUSÃO	103
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
8	PUBLICAÇÕES	107
8.1	Trabalhos Completos Publicados	107
8.2	Resumos Apresentados	107
8.3	Trabalhos Completos Aceitos para Publicações	107
8.4	Resumos Aceitos para Publicação	108
	REFERÊNCIAS	109
	BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR	112

APÊNDICES115
ANEXOS.....141

1 INTRODUÇÃO

Como uma forma competitiva de permanecer no mercado, as indústrias buscam aperfeiçoar sua produção e viabilizar a fabricação de seus produtos através de novas formulações que utilizam matérias primas de baixo custo. Estas matérias primas, quando realizados estudos preliminares para verificar sua aplicabilidade quanto às propriedades finais do produto, podem ser rejeitos do próprio processo das empresas ou de outros ramos industriais.

O polipropileno, sendo um dos polímeros mais utilizados industrialmente, com suas principais aplicações na área automobilística, eletrodoméstica, produtos de consumo, embalagens, produtos médicos entre outras, apresenta-se como um potencial produto para a realização deste trabalho. Isto se deve pelos diversos campos de aplicação deste material, tendo grande volume de produção, mas também pelo aperfeiçoamento de suas propriedades mecânicas, visto que, na maioria dos casos a adição de cargas minerais proporciona o aumento do módulo elástico do material, tornando-o mais rígido. O polipropileno tem classificação como um polímero na classe de *commodities*, ou seja, são produzidos em grande quantidade, tem baixo valor agregado, são utilizados para finalidades gerais e consumidos em grande quantidade (HEMAIS, 2003).

As cargas minerais têm como objetivo principal a redução do custo dos produtos finais, atuando como parte do volume do material final a ser obtido. Outras características desta adição são o aumento do módulo elástico e o aumento da resistência à tração e compressão do polímero, em linhas gerais. Estas cargas podem ser, por exemplo, talco, farinha de sílica, carbonatos, entre outros materiais que podem até mesmo ser resíduos dos mais diversos ramos industriais (CALLISTER, 2002).

Neste contexto, um rejeito com grande volume de geração é a cinza de casca de arroz – CCA, sendo que com um tratamento prévio adequado pode-se ter diversas aplicações industriais por apresentar elevado teor de sílica (SiO_2), sendo uma de suas aplicações o uso como carga em materiais poliméricos (DELLA, 2001). Tendo uma aplicação para este rejeito, estará fechado o ciclo produtivo do arroz, obtendo total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que o farelo, gérmen e outras partes já têm seu destino no mercado (FOLLETO, 2005).

A produção de arroz mundial é na ordem de 650 milhões de toneladas por ano, valor este baseado na safra de 2007 (Arroz Brasileiro,

2009). Dos principais cereais cultivados no mundo, a casca de arroz é o que produz maior percentual de cinzas (23 %), seguido do bagaço de cana de açúcar com 15 %, a palha de arroz com 14 %, folha do milho com 12 %, as folhas e o talo do girassol com 11 % e as folhas do trigo com 10 % de cinzas (DELLA, 2005). Em termos à produção total do arroz, aproximadamente 4 % corresponde à cinza (DELLA, 2001). De acordo com estes valores, a produção anual de cinza de casca de arroz será por volta de 26 milhões de toneladas por ano no mundo. Há alguns anos atrás, quase a totalidade deste rejeito tinha como finalidade as lavouras e o fundo de rios, o que caracterizava um descarte prejudicial e criminoso (FOLLETO, 2005).

Por sua vez, neste trabalho foram avaliados os efeitos físicos da adição da cinza de casca de arroz no polipropileno, sendo realizado em duas etapas, onde compreendeu na primeira adicionar diferentes percentuais de CCA na matriz de polipropileno com diferentes tamanhos de partículas e na segunda etapa caracterizar a melhor composição, com vistas nas propriedades mecânicas, em diferentes condições de processamento pela técnica de injeção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito de diferentes concentrações e tamanhos de partículas da CCA, bem como diferentes condições de processamento por injeção, nas propriedades físicas do compósito CCA/polipropileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Buscar um aproveitamento da CCA, fechando o ciclo produtivo do arroz;
- Caracterizar a CCA empregada neste trabalho;
- Avaliar as propriedades físicas das misturas CCA/polipropileno;
- Avaliar estatisticamente a significância das variáveis percentual e tamanho de partícula da CCA nas propriedades da mistura CCA/polipropileno;
- Avaliar estatisticamente a significância das variáveis temperatura de resfriamento de molde de injeção e vazão mássica de injeção nas propriedades físicas do compósito CCA/polipropileno.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polímeros – Aspectos Gerais

3.1.1 Introdução

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interação intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências que se repetem ao longo da cadeia, que tem designação de meros. A quantidade de meros de uma cadeia polimérica é denominada o grau de polimerização (MANO; MENDES, 1999). Para Manrich (2005), “polímero é qualquer material orgânico ou inorgânico, sintético ou natural, que tenha um alto peso molecular e com variedades estruturais repetitivas, sendo que normalmente esta unidade que se repete é de baixo peso molecular”. A palavra polímero tem origem do grego *poli* que significa muitos e *mero* que significa unidade ou parte (MANRICH, 2005). De forma geral, todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros (MANO; MENDES, 1999).

Para a formação dos polímeros, há a necessidade de haver micromoléculas, ou seja, compostos químicos suscetíveis para esta, sendo estes denominados monômeros (MANO; MENDES, 1999). A reação de formação dos polímeros é chamada de polimerização, onde esta pode ser capaz de continuar indefinidamente, desde que sejam mantidas certas condições. Esta espécie é denominada de polímeros vivos. Porém, existem casos em que a reação é cessada por um grupo terminal ativo, finalizando a reação de polimerização (MANO; MENDES, 1999).

Durante a polimerização podem ocorrer três casos distintos, onde: todos os átomos de carbono assimétrico gerados têm a mesma configuração sendo denominando de isotático; quando existe alternância de configuração, denomina-se sindiotático e; quando não possui qualquer ordem chama-se atático, conforme ilustrado na Figura 1. (MANO; MENDES, 1999).

Quando o polímero apresenta somente um tipo de mero, este é denominado homopolímero. Quando existem dois meros, se denomina copolímero. Essa expressão é contínua, por exemplo, para três monômeros emprega-se terpolímero, para quatro monômeros tetrapolímero (MANRICH, 2005).

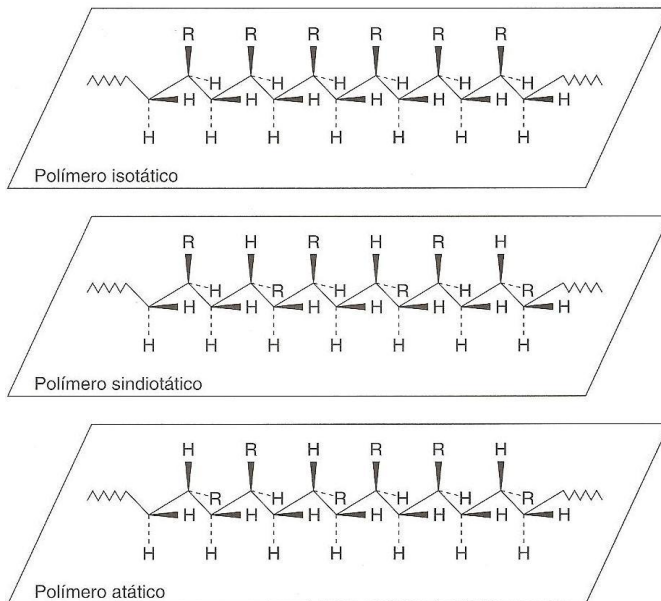


Figura 1 – Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização.
Fonte: MANO, 1999, p. 8.

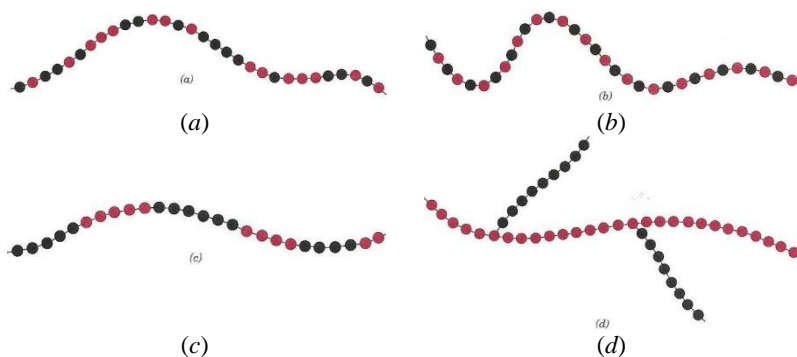


Figura 2 – Representação esquemática de copolímeros (a) aleatórios, (b) alternados, (c) em bloco e (d) por enxerto. Os dois tipos de mero diferentes estão representados por círculos cinzas e negros. Fonte: CALLISTER, 2000, p.463.

Para os copolímeros, quando a unidade dos meros torna-se sequencial ordenada, estes são chamados de copolímeros alternados. Quando não existe nenhuma ordem de aparecimento dos meros, estes são chamados de copolímeros aleatórios ou randômicos. Para uma

configuração onde os meros alternam-se em unidades químicas iguais, são chamados de copolímeros em bloco. Finalmente o copolímero por enxerto apresenta ramificações laterais de homopolímero de um determinado tipo que são enxertadas em cadeias principais de homopolímeros compostos por um tipo diferente de mero (CALLISTER, 2002). Estes tipos podem ser visualizados na Figura 2.

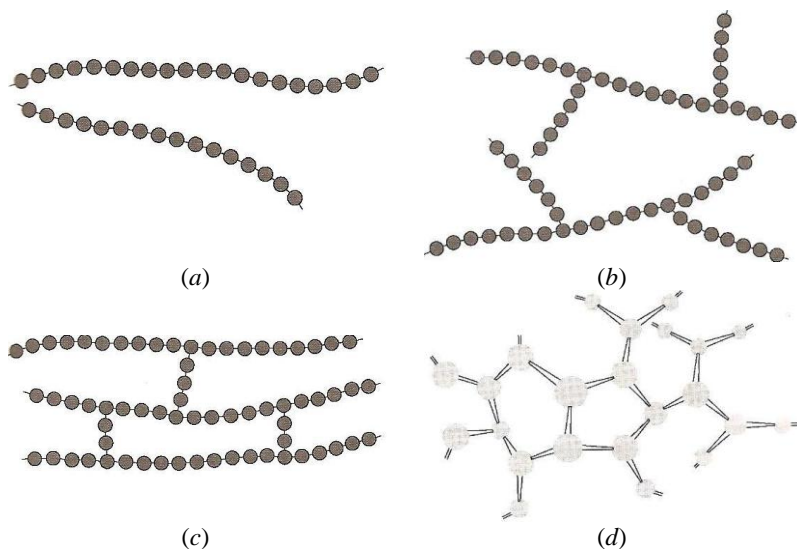


Figura 3 – Representação esquemáticas de estruturas moleculares (a) lineares, (b) ramificados, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Os círculos representam as unidades mero individuais. Fonte: CALLISTER, 2002, p. 317.

Segundo Callister (2002), os polímeros podem ser lineares, ramificados, com ligações cruzadas e em rede, conforme Figura 3. Os polímeros lineares são aqueles em que as unidades mero estão unidas umas as outras de ponta a ponta em cadeia única. Estes apresentam grandes quantidades de ligações de Van Der Waals entre as cadeias. Polímeros ramificados apresentam ramificações laterais conectadas na cadeia principal. Este aspecto faz com que diminua sua densidade, pois reduz a eficiência de compactação da cadeia. Aquelas com ligações cruzadas às cadeias lineares estão unidas umas às outras em várias posições através de ligações covalentes. Muitos materiais elásticos com características de borracha apresentam estas ligações, ao qual é

conhecido como vulcanização¹. Nos polímeros em rede apresentam unidades mero trifuncionais, as quais possuem três ligações covalentes ativas, formando redes tridimensionais. Estes polímeros na verdade possuem muitas ligações cruzadas, tendo esta nova designação por possuírem propriedades mecânicas e térmicas distintas (CALLISTER, 2002).

Essas características estruturais afetam as propriedades finais do polímero a ser obtido (CANEVAROLO, 2002).

A variação estrutural do mesmo polímero influi decisivamente nas propriedades do material. As ramificações atuam como “atrapalhadores” da proximidade dos segmentos de cadeia, e diminuem as interações desses segmentos. Assim, a energia total envolvida nessas interações é reduzida e a energia necessária para destruí-las, também; do mesmo modo, também são diminuídas a temperatura e a força necessárias a esta diminuição. Em consequência, essas ramificações amaciam e flexibilizam o produto formado. Portanto, as ramificações funcionam como *plastificantes internos* do polímero regular, sendo este um caráter intrínseco, permanente, do material, em contraposição a igual efeito, obtido através da adição de *plastificantes externos*, que são removíveis por meios físicos e, assim, vão modificando progressivamente as características do produto. (MANO; MENDES, 1999, p. 23).

3.1.2 Cristalinidade em Polímeros

Segundo Mano e Mendes (1999), a cristalinidade de um polímero pode ser conceituada como:

[...] um arranjo ordenado de matéria no espaço, com repetição regular de grupos atômicos ou moleculares; no caso de polímeros, depende da

¹ O processo de formação de ligações cruzadas nos elastômeros é conhecido como vulcanização, o qual é realizado através de uma reação química irreversível, normalmente conduzida à temperatura elevada. Na maioria das reações de vulcanização, compostos de enxofre são adicionados ao elastômero quente. (CALLISTER, 2002).

estrutura química, do peso molecular e do tratamento físico, incluindo temperatura, tempo e forças a que foi submetido o material. A cristalinidade é geralmente medida em percentagem. (MANO, MENDES, 1999, p. 34).

A cristalinidade dos polímeros afeta a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmica dos polímeros. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão, transição vítrea e de utilização. Porém reduzem as propriedades de resistência ao impacto, elongação na ruptura, claridade óptica. (CANEVAROLO, 2002).

Vários fatores alteram a cristalinidade, que como mencionado altera as características finais do produto acabado. Dentre estas estruturas pode-se mencionar, segundo (CANEVAROLO, 2002):

a) *Fatores Estruturais*: Oriundos da estrutura química dos polímeros. Compreendem nesta classe as seguintes características:

a.a) *Linearidade da cadeia*: Cadeias lineares facilitam o empacotamento favorecendo a cristalinidade. Ramificações tendem a dificultar este empacotamento, prejudicando a cristalinidade;

a.b) *Taticidade*: Polímeros isotáticos são mais cristalinos comparados com os atáticos, devido à regularidade na cadeia polimérica;

a.c) *Grupos laterais*: A presença de grupos laterais pode até mesmo coibir o empacotamento regular das cadeias, minimizando a capacidade de cristalização do polímero;

a.d) *Polaridade*: Presença de polaridade na molécula auxilia a cristalização do polímero;

a.e) *Rigidez/flexibilidade da cadeia principal*: Cadeias rígidas facilitam o empacotamento regular/ordenado, favorecendo a cristalização, contrário das cadeias flexíveis;

a.f) *Copolimerização*: Por possuir dois ou mais meros na cadeia principal, tende a dificultar o empacotamento consequentemente a cristalização do material.

b) *Fatores Externos*: Podem alterar também a cristalinidade do material obtido, sendo classificados como:

b.a) *Impurezas ou aditivos*: Em grande maioria são moléculas estranhas ao polímero que se alojam entre as cadeias, dificultando o empacotamento e, portanto reduzindo a cristalinidade;

b.b) *Segunda fase*: Geralmente outras cadeias poliméricas de uma segunda fase não alteram a cristalinidade do polímero, porém em casos onde a estrutura química, ou parte dela, for semelhante pode haver uma facilitação da cristalização.

Polímeros cristalizados a partir do estado fundido caracterizam-se com estrutura cristalizada esferulítica. Esta cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando os esferulitos. O esferulito é um arranjo de cristalitos² dispostos ordenadamente em relação a um núcleo. Possuem variações de tamanhos e perfeição, mas são tão importantes quanto às estruturas de grãos policristalinos, pois sua morfologia afeta diretamente as propriedades do material obtido (CANEVAROLO, 2002). A Figura 4 ilustra os esferulitos e demonstra a formação do núcleo para posterior crescimento radial. Nesta figura fica evidente a semelhança com a Cruz de Malta, característica observada quando visualizados através de polaróides.

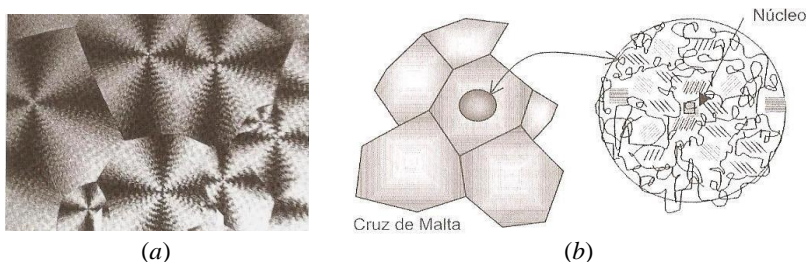


Figura 4 – Demonstração dos esferulitos. (a) Micrografia óptica com luz polarizada mostrando a Cruz de Malta (Fonte: CANEVAROLO, 2002, p. 70); (b) Esquema do esferulito com demonstração do crescimento a partir de um núcleo envolto em regiões amorfas (Fonte: MANRICH, 2005, p. 32).

Partículas sólidas, impurezas, iniciadores, agentes nucleantes ou até mesmo regiões altamente ordenadas de moléculas podem servir como núcleos para o crescimento de um esferulito, sendo caracterizada como nucleação heterogênea. Quando a nucleação acontece espontaneamente, em pequenas regiões ordenadas produzidas por flutuações de densidades, atingindo o tamanho crítico e um estado termodinamicamente de menor energia de superfície ocorre a nucleação homogênea. O tamanho e a porcentagem de cristalitos dentro de um

² Os cristais de polímeros possuem dimensões na ordem de Angström (10 a 200 Å), por isso denominados cristalitos (MANRICH, 2005).

esferulito assim como o tamanho do esferulito dependem da velocidade de cristalização de cada polímero, da velocidade com que se formam os núcleos e da mobilidade das moléculas. O tempo e a temperatura são quem governam a cristalização, influenciando no tamanho, porcentagem e na distribuição dos tamanhos dos cristais (MANRICH, 2005).

3.1.3 Polipropileno

O polipropileno apresenta-se como um polímero muito versátil, tendo uma demanda mundial na ordem de 10 milhões de toneladas anuais. Possui uma estrutura similar ao polietileno, sendo que a diferença está no grupo metil ligado ao carbono em substituição ao hidrogênio no polietileno. Apesar de esta mudança ser pequena aparentemente, propicia ao polímero grandes diferenças, como a isomeria que este polímero apresenta, a saber, isotático, atático e sindiotático. O polipropileno é sintetizado pela polimerização do propileno, monômero derivado de produtos petrolíferos, sendo que a reação está demonstrada na Figura 5 (HARPER, 1999).



Figura 5 – Reação para o preparo de polipropileno. Fonte: HARPER, 1999, p. 1.60.

A Tabela 1 apresenta as características físicas do polipropileno, segundo Callister (2002) e Mano (2000). Entre suas principais características resalta-se a resistência à distorção pelo calor, excelentes propriedades elétricas, resistência à fadiga, inércia química e relativamente barato. Possui como desvantagem baixa resistência à luz ultravioleta (CALLISTER, 2002). As vantagens e desvantagens de um modo mais amplo estão demonstradas na Tabela 2, segundo Albuquerque (2000).

Algumas aplicações deste polímero está na fabricação de garrafas esterilizáveis, películas para embalagens, gabinete de televisores, malas de bagagem e indústria automobilística (CALLISTER, 2002). Segundo Albuquerque (2000, p. 90): “É o caso da indústria automobilística, que consagrou PP para a moldagem de seu filão mais sedutor – as peças de maior porte, em especial nas séries populares”.

Comercialmente, o polipropileno isotático é o mais utilizado, sendo na faixa de 90 a 95 % (HARPER, 1999). Existe uma classificação comercial onde: *commodities* são aqueles produzidos em grande escala, têm baixo valor agregado, não apresentam diferenciação, são utilizados para finalidades gerais e são consumidos em grandes quantidades. Os chamados polímeros *quasi-commodities* são, também, produzidos em grande escala, porém em nível mais baixo do que as *commodities*. Entretanto, *quasi-commodities* apresentam desempenhos diferenciados e propriedades que os fazem serem ideais para determinadas aplicações. Polímeros de especialidades são aqueles que apresentam alto desempenho, são produtos específicos, com propriedades bem definidas e incomuns, tem alto valor agregado e são produzidos em escalas de pequeno porte (HEMAIS, 2003). O polipropileno enquadra-se na classe de *commodities*. A Figura 6 exemplifica esta classificação.

Tabela 1 – Características Físicas do Polipropileno.

<i>Propriedades</i>	<i>Valor</i>
Massa Específica [g/cm ³]	0,90 a 0,91
Peso Molecular [g/mol]	80.000 a 500.000
Módulo de Tração [GPa]	1,14 a 1,55
Limite de Resistência à Tração [MPa]	31,0 a 41,4
Limite de Escoamento [MPa]	31,0 a 37,2
Alongamento na Fratura [%]	100 a 600
Capacidade Calorífica (c _p) [J/kg K]	1925
Coefficiente de Expansão Térmica (α) [°C ⁻¹]	145 a 180 x 10 ⁻⁶
Condutividade Térmica (k) [W/m K]	0,12
Temperatura de Transição Vítreia (T _g) [°C]	- 18
Temperatura de Fusão (T _m) [°C]	175

Tabela 2 – Vantagens e Desvantagens na Aplicação de Polipropileno.

<i>Vantagens</i>	Boa resistência química; Baixa absorção de umidade; Boa resistência ao impacto; Soldável e moldável; Atóxico; Baixo custo dentre os plásticos; Bom isolante térmico; Fácil usinagem; Regular resistência ao atrito; Boa estabilidade térmica; Pode ser aditivado; Alta resistência ao entalhe; Opera a 115 °C; Anti-aderente; Em revestimentos até 90 °C pode ser substituir o PVC.
<i>Desvantagens</i>	Pouca resistência mecânica; Pouca resistência à abrasão; Resistência limitada a temperaturas; Cria estática; A 90 °C, com solicitação mecânica, a ligação C-H se compromete; Sofre com ação ultravioleta e agentes oxidantes; Não é resistente à baixa temperatura [a partir de 0 °C).

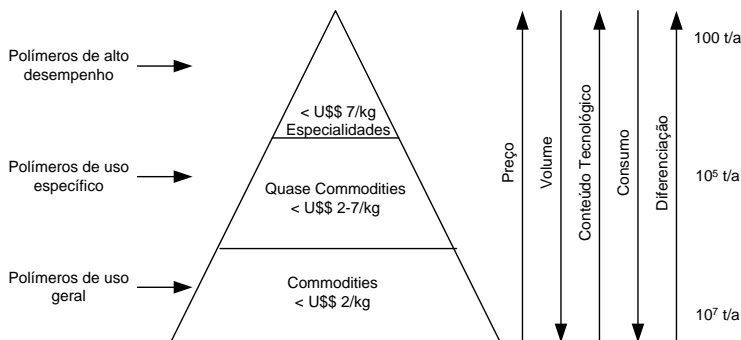


Figura 6 – Classificação comercial dos polímeros. Fonte: Adaptado de HEMAIS, 2003, p. 108.

3.2 Cargas Minerais

3.2.1 Introdução

As cargas minerais são incorporadas aos polímeros para a diminuição do custo final do produto, pois esses materiais são mais baratos comparados com a matriz polimérica empregada e para proporcionar aumento da resistência à tração e compressão, a abrasão, tenacidade, estabilidade térmica e dimensional (CALLISTER, 2002; FERRO, 2007). Rabello (2000, p. 173) define cargas (*fillers*) como “[...] materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas”. Segundo Rabello (2000), as cargas minerais constituem-se no aditivo mais empregado (em termos percentuais de consumo) nos plásticos.

De acordo com a capacidade do reforço, este pode ser classificado segundo Wiebeck (2005) como:

- a) *Carga Inerte ou Enchimento*: são partículas sólidas, substancialmente inertes quimicamente, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para reduzir os custos;
- b) *Carga Ativa ou Reforçante*: Propiciam a modificação de propriedades, como por exemplo, o aumento da resistência à tração.

Em geral, o uso de cargas inertes afetam as propriedades do polímero conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades dos compósitos com cargas inertes.

<i>Apresentam maior</i>	Estabilidade dimensional; Rigidez; Dureza; Densidade, Temperatura de deflexão sob carga (HDT).
<i>Apresentam menor</i>	Retração de moldagem; Dependência das propriedades com a temperatura; Acabamento superficial; Resistência à tração; Fluência; Custo.

Como as cargas mais utilizadas têm-se a farinha de sílica, carbonato de cálcio (CaCO_3), farinha de madeira, argila, talco e, até mesmo outros polímeros sintéticos. Essas cargas apresentam tamanhos de partículas na ordem de 10 nm até mesmo dimensões macroscópicas (CALLISTER, 2002). As principais cargas utilizadas na indústria de plásticos estão relacionadas a seguir:

3.2.2 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio é um dos minerais mais abundantes na natureza, encontrado nas mais diversas formas e em todo o mundo. É muito estável, motivo este que o faz ser amplamente utilizado na indústria de plásticos (WIEBECK; HARADA, 2005). Dentre as razões para um elevado consumo deste tipo de carga cita-se, baixo custo, não abrasividade, não toxidade e por ser uma carga clara, torna a pigmentação facilitada (RABELLO, 2000).

Pode ser encontrado na forma natural (calcita) ou sintético (precipitado), sendo que possui uma densidade entre 2,70 a 2,72 g/cm³, dureza Mohs³ = 3 e pH \cong 9 – 10. O carbonato moído possui cor branca, tendo um tamanho de partícula médio de 20 μm , sendo que um processo de moagem a úmido pode reduzir o tamanho de partícula para faixas de 0,8 μm (WIEBECK; HARADA, 2005).

As propriedades físicas destes compósitos dependem mais da distribuição do tamanho de partícula da carga do que de seu tratamento superficial. Em contraste, as propriedades reológicas são mais dependentes do tratamento superficial do que da distribuição do tamanho de partícula. Resistência à tração e ao impacto são

³ Resistência que um determinado mineral oferece ao risco.

inversamente proporcionais à porcentagem de carga. (WIEBECK; HARADA, 2005, p. 170).

Dentre os polímeros utilizados com a adição de carbonato de cálcio, destacam-se o PVC flexível, PVC rígido, Plastisol, Polietileno, Polipropileno, ABS (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2.3 Negro-de-Fumo

O negro-de-fumo é produzido por combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. É composto basicamente por carbono elementar, cristalizado na forma de partícula esférica isolada ou agregada, com tamanho de partícula na ordem de 0,001 a 0,1 nanômetros (WIEBECK; HARADA, 20f05).

Este composto possui um lugar de destaque na indústria, pois melhora as propriedades mecânicas, reduz os custos de produção não aumentando consideravelmente a densidade da composição final, comparado com as cargas inorgânicas. O negro-de-fumo é a base na indústria de pneus, sendo também utilizados como cargas em borrachas e em menor proporção em fios/cabos e tintas/vernizes. Em geral, o custo desta carga depende da área específica, consequentemente do tamanho de partícula e do grau do pós-tratamento, sendo, quanto maior a área específica maior o preço desta (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2.4 Feldspatos

Feldspatos são alumino-silicatos de potássio, sódio ou cálcio. Mineral ígneo geralmente associado com quartzo e mica, possuindo boa resistência química. Como carga de baixa área específica, seus usos são compatíveis com o carbonato de cálcio e sílica natural, sendo mais versátil.

Suas vantagens em utilização nos plásticos são: Transparência até translucidez em muitos polímeros; Fácil molhabilidade e dispersão; Baixa viscosidade e alta molhabilidade a altas temperaturas; Pigmento branco; Usado em composição para contato de alimentos; Melhora a resistência química, a intempéries e à abrasão. Suas desvantagens são: Tamanho de partícula grande e instabilidade em sistemas de baixa viscosidade (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2.5 Alumina Tri-Hidratada ou Tri-Hidróxido de Alumínio

Dentre as várias estruturas cristalinas que o composto Al_2O_3 pode ser encontrado, na indústria de plásticos o mais importante é a alumina tri-hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), também conhecida por Gibsita. Possui como

características cor branca, textura fina e homogênea, densidade de 2,42 g/cm³, dureza Mohs de 2,5 a 3,5 e diâmetro médio < 1µm (WIEBECK; HARADA, 2005).

Utilizado como carga mineral e principalmente como retardante de chamas ou supressor de fumaça. Esta característica interessante é explicada por que na faixa de 220 a 600 °C ocorre uma reação endotérmica onde perde a água de ligação. Sua aplicação é feita em revestimentos de chuveiro, moldes de resina epóxi, laminados, etc. (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2.6 Sílica Natural

Existem 22 tipos de sílica natural e sintética, ao qual, cada uma em específico apresenta vantagens e desvantagens. Sílicas de diatomáceas apresentam valores superiores a 90 % de SiO₂. Esse tipo de sílica age reologicamente como a sílica sintética amorfa, onde as partículas são repletas de interstícios (poros abertos interligados) (WIEBECK; HARADA, 2005).

De acordo com Wiebeck; Harada (2005), os processos de fabricação da sílica podem ser:

a) *Sílica Cristalina*: O minério é moído e processado para retirar impurezas;

b) *Sílica Microcristalina*: Provém de depósitos naturais, onde são moídas e pulverizadas. Esse material após processamento apresenta granulometrias inferiores a 200 mesh⁴ (75 micra) até 1250 mesh (10 micra);

c) *Sílica Microcristalina Novaculit*: Esse processo utiliza silanos para um tratamento químico modificador de superfície. São organofuncionais e hidrofóbicos;

d) *Sílica Diatomácea*: A sílica é moída, seca e aquecida em corrente de ar, sendo posteriormente calcinada em fornos rotativos. Vários tamanhos de partículas são obtidos por classificação por ar;

e) *Sílica Fundida*: Produzida a partir de quartzo de alta pureza, em fornos de eletrodos de grafita.

Em plásticos termocurados, a sílica cristalina é utilizada para conferir estabilidade, boas propriedades elétricas, aumentar a condutividade elétrica e reduzir custos, sendo que, nos elastômeros são

⁴ A unidade mesh representa a quantidade de furos em determinada malha por polegada linear.

utilizadas como reforçante. A sílica microcristalina é utilizada em compostos de poliéster, adesivos, poliuretana, resinas epóxi e borrachas de silicone. A sílica microcristalina *Novaculit* é aplicada em epóxi, poliamidas, náilon, borrachas de silicone, poliuretanos, fenólicas, poliéster, PET, PPS; Ambas, possibilitam melhora nas propriedades em quase todos os termoplásticos, em especial o polipropileno, poliuretano e poliéster. A sílica diatomácea é mais utilizada em filmes poliméricos. A sílica fundida é um excelente reforço para os plásticos. Apresenta como propriedades a melhora nas características físicas, permite alta carga, baixa expansão térmica e excelente resistência ao choque térmico. São usadas em silicone, epóxi e fluorcarbonos (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2.7 Sílica Sintética

As sílicas sintéticas caracterizam-se pela diversidade de propriedades físicas como: distribuição do tamanho de partícula, porosidade, densidade, pH, absorção em óleo, superfície naturalmente hidrofílica ou hidrofóbica⁵. A aplicação final da sílica sintética está baseada nas propriedades químicas e físicas. A maior aplicação da sílica sintética está como agente reforçante em borrachas, principalmente para proporcionar boa resistência à abrasão, boa resistência à flexão, elevada dureza e melhor aspecto. Em menor grau é utilizada para controlar a reologia de polímeros termoplásticos (WIEBECK; HARADA, 2005).

Segundo Wiebeck; Harada (2005), a sílica sintética pode ser classificada em cinco tipos:

- a) *Sílica Precipitada*;
- b) *Dióxido de Silício*;
- c) *Silício Aluminato de Sódio*;
- d) *Sílica Gel*;
- e) *Sílica Anidra*.

3.2.8 Caulim

Caulim é um silicato de alumínio hidratado, cuja fórmula estrutural é representada por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Também é classificado como uma argila, sendo diferenciado em dois modos conforme sua

⁵ Hidrofílica apresenta atração pela molécula de água e hidrofóbica apresenta repulsão à molécula da água.

formação geológica, conforme Barba et. al. (2002):

a) *Caulim Residual*: Argilas que se encontram no local de formação, em que se formam pela ação do intemperismo sobre a rocha mãe. Por esta razão podem estar contaminadas com grande quantidade da rocha inalterada;

b) *Caulim Sedimentar*: Estas argilas são transportadas a grandes distâncias, onde ocorre purificação de caulins primários ou argilas caulínicas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica. Apresentam tamanho de partícula baixo devido a segregação histórica.

As principais aplicações dos caulins estão em: Reforço para borrachas e em plásticos, onde conferem redução nos custos, produzem cor branca (pigmento), elevam a resistência à abrasão; Tintas plásticas, onde são quimicamente inertes e insolúveis, possui um elevado poder de cobertura e confere à tinta propriedades fluidas adequadas.

3.2.9 Talco

O talco é um filossilicato trioctaédrico 2:1, monoclinico de fórmula estrutural $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. É um mineral com dureza Mohs = 1 com coloração variando de branco a verde pálido e rosado (BARBA et. al., 2002).

Vários estados brasileiros possuem minas de extração de talco, como Minas Gerais, São Paulo e Bahia. O estado do Paraná possui mais reservas, representando 17 % das reservas brasileiras, nas localidades de Ponta Grossa e Castro. A China representa o país que mais extrai talco no mundo, com aproximadamente 40 % da produção mundial (WIEBECK; HARADA, 2005).

Seu uso está no setor de tintas como carga ou pigmento e, também em elastômeros, termoplásticos e termofixos. Em especial destaca-se o uso em polipropileno, pois o talco confere maior dureza, resistência à flexão e resistência à alta temperatura (fluência), além de apresentar uma boa qualidade superficial, baixa contração após moldagem e fácil composição a outros materiais (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2.10 Agalmatolito

O agalmatolito é um mineral constituído basicamente por dois filossilicatos de alumínio: a pirofilita como sendo seu principal constituinte, $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ e a moscovita (K-

$2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sendo considerado uma ocorrência geológica muito rara (WIEBECK; HARADA, 2005).

Como propriedades destacam-se a inércia química, morfologia em forma de lamelas que se desenvolve após processo de moagem. Com estas propriedades este mineral é indicado para aplicações como carga auxiliar de pigmentação, rigidez ou isolamento dielétrico, além de excelente processabilidade, baixa dureza e abrasividade (WIEBECK; HARADA, 2005).

Seu emprego na indústria de plástico concentra-se em masterbatches⁶ para calçados, peças automotivas, fios e cabos e produtos injetados, extrudados ou espalmados em resinas de PVC, PA, POM, PE, PP, EVA, PS, PET e em outros compósitos de borracha do tipo natural, SBR, NBR, CR, EPDM e FPM. Seus teores em plásticos podem variar de 15 a 40 % (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.3 Polímeros Compósitos

SMITH define um material compósito como:

Um *material compósito* é formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência, são insolúveis uns nos outros. (SMITH, 1998, p. 768).

Classificam-se como materiais heterogêneos, multifásicos onde um dos componentes propicia resistência mecânica (*componente estrutural*) e o outro contínuo transfere esse esforço (*componente matricial*). São em geral utilizados como materiais de engenharia nas indústrias de eletroeletrônica, automobilística, utilidades, construção civil, esportes, naval e aeronáutica. São formados por elementos de esforço em grau variável de ordenação, que se distribuem em uma matriz flexível (MANO, 2000; RABELLO, 2000).

Os componentes estruturais devem apresentar resistência, rigidez e maleabilidade, geralmente encontrada nas fibras. Têm função de suportar as cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem os limites aceitáveis. Os componentes matriciais em sua grande maioria é um polímero orgânico, macio ou duro, termoplástico ou termorrígido, tendo como função transmitir as forças de cisalhamento entre as

⁶ Masterbatches são concentrados de pigmentos, corantes ou aditivos que são dispersos em uma resina denominada resina veículo.

camadas das fibras e proteger a fibra de danos superficiais (MANO, 2000).

As propriedades dos compósitos dependem basicamente dos quatro fatores listados, segundo Rabello (2000):

a) *Propriedades dos Componentes Individuais e Composição*: Podem-se estimar as propriedades finais do compósito através de modelos matemáticos que relacionam as propriedades dos materiais individuais. Porém isto é muito limitado, pois depende da adesão entre os componentes;

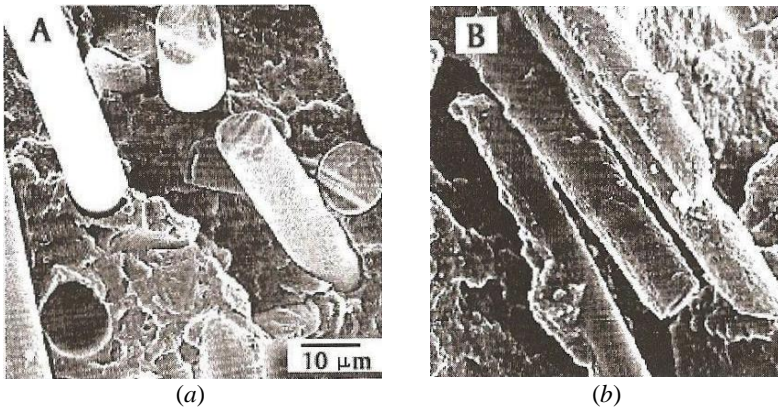


Figura 7 – Superfície de fratura de compósitos com fibra de vidro. (a) Baixa adesão e (b) Alta adesão. Fonte: RABELLO (apud. SAWYER e GRUBB, 1996), 2000, p. 180.

b) *Grau de Interação Entre as Fases*: A interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do compósito, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Esta adesão na interface está relacionada com as propriedades químicas da carga e com a formação molecular e constituição química da matriz, onde estes não sendo perfeitos resultam em vazios na região interfacial, fragilizando o material. A comprovação da adesão entre carga/matriz pode ser facilmente visualizada em MEV, conforme Figura 7, onde em (a) as fibras estão lisas, indicando baixa adesão e em (b) demonstra as fibras com resíduos do polímero na superfície, indicando alta adesão. Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente:

b.a) *Adsorção e molhamento*: O molhamento eficiente da carga

pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as protuberâncias;

b.b) *Interdifusão*: Podem-se formar ligações entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase a outra;

b.c) *Atração eletrostática*: Ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas;

b.d) *Ligação química*: Geralmente ocorre com a aplicação de um agente de acoplamento na superfície da carga, servindo de ponte entre o polímero e o reforço;

b.e) *Adesão mecânica*: Preenchimento do polímero pelas rugosidades e/ou cantos vivos da carga;

Dos mecanismos de adesão, os mais eficientes são a adsorção química e a ligação química e o menos eficiente é a adesão mecânica, a menos que a carga possua grande volume de reentrâncias;

c) *Razão de aspecto e porosidade da carga*: Conforme se eleva a razão de aspecto⁷ a distribuição de transferência de tensões é mais eficiente. Neste aspecto as fibras seriam os materiais que apresentariam melhores propriedades mecânicas nos compósitos. Paralelamente, o tamanho de partícula também é importante, definindo a área de contato com a matriz, sendo que a propriedade mecânica geralmente aumenta com a diminuição do tamanho de partícula anisométrica. Com o uso de cargas porosas (ex. negro de fumo e diatomito) se obtém bons resultados mecânicos proporcionados pelo melhor adesão mecânica e até mesmo difusão das macromoléculas na estrutura da carga, permitindo o “agarramento” mecânico;

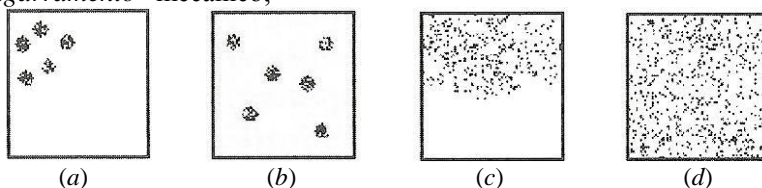


Figura 8 – Representação esquemática da dispersão e distribuição de aditivos. (a) Mal distribuído e mal disperso; (b) Bem distribuído e mal disperso; (c) Mal distribuído e bem disperso e (d) Bem distribuído e bem disperso. Fonte:

RABELLO (apud. Morton-Jones, 1989), 2000, p. 234.

d) *Grau de mistura*: Uma boa dispersão das partículas na matriz proporciona melhores propriedades mecânicas do compósito obtido quando comparado com má dispersão. Naturalmente as cargas possuem tendência em formar agregados, conforme ilustra Figura 8, impedindo o

⁷ Razão obtida entre o comprimento e espessura de determinada fibra, por exemplo.

envolvimento completo da matriz, concentrando tensões consequentemente reduzindo propriedades mecânicas.

3.4 Cinza de Casca de Arroz – Aspectos Gerais

3.4.1 Dados Sobre a Produção do Arroz

Paralelamente com o crescente aumento da população mundial, a produção de cereais e grãos para a alimentação segue a mesma tendência. Segundo dados de 2011 a população mundial ultrapassou o número de 7 bilhões de habitantes, sendo o Brasil com população superior a 196 milhões de pessoas (POPULATION REFERENCE BUREAU, 2011). Logicamente, para manter a oferta de alimentos à população, se deve aumentar a produção, fato observado nos dados estatísticos de produção do arroz. No ano de 1961, a produção mundial de arroz com casca era na ordem de 215 milhões de toneladas, sendo que em 2007 este valor elevou-se para aproximadamente 650 milhões de toneladas (ARROZ BRASILEIRO, 2010). Este aumento com a evolução do tempo apresentou-se praticamente linear, conforme demonstrado na Figura 9.

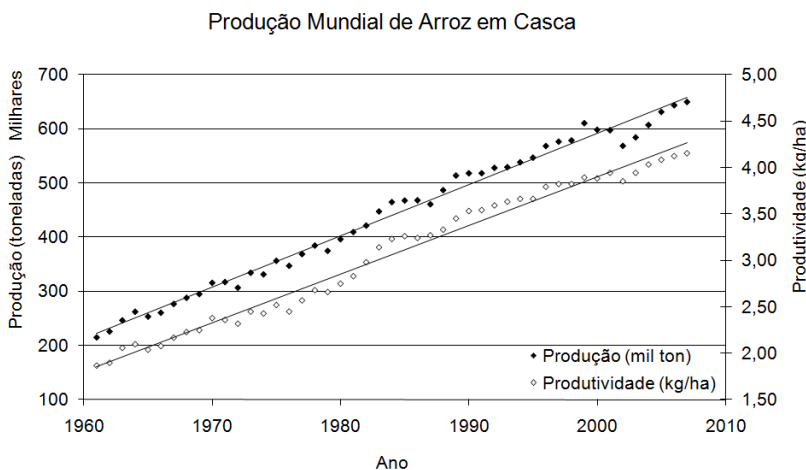


Figura 9 – Produção mundial do arroz em casca. Fonte Arroz Brasileiro, 2010.

Outro fato demonstrado nesta figura é a evolução da tecnologia e práticas de produção deste cereal com a evolução do tempo, pois a

produtividade do mesmo apresentou-se também com comportamento praticamente linear. Devido a este aumento de tecnologia, a área demandada para a produção deste cereal não tende a apresentar-se no mesmo patamar de crescimento, pois analisando os dados estatisticamente, o aumento das áreas plantadas com a evolução do tempo apresenta-se com um crescimento acentuado até a década de 1980, alterando o seu comportamento após esta década para um crescimento mais discreto com o decorrer do tempo, conforme demonstrado na linha contínua da Figura 10.

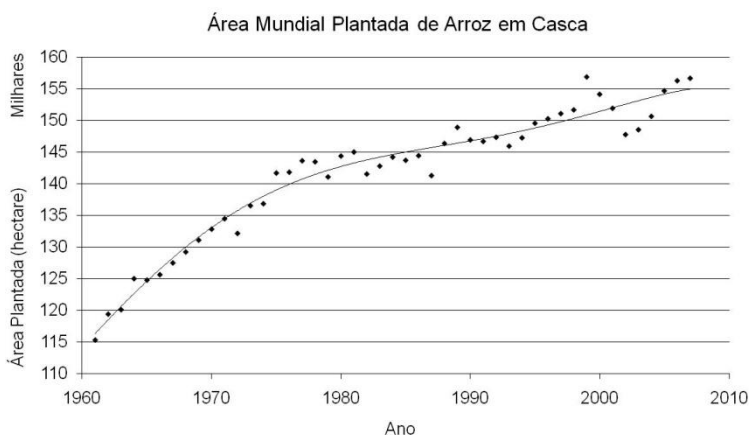


Figura 10 – Área mundial plantada de arroz em casca. Fonte: Arroz Brasileiro, 2010.

O Brasil apresentou uma produção de aproximadamente 12 milhões de toneladas em 2007 do arroz em casca, sendo que deste valor, 70,9 % refere-se à produção na região sul do país (ARROZ BRASILEIRO, 2010). Para o ano de 2011 estima-se que a produção situa-se na ordem de 13 milhões de toneladas, aproximadamente 12,6 % maior que a safra de 2009/2010 (11.660,9 mil toneladas) (COMPANHIA BRASILEIRA DE ABASTECIMENTO, 2011). A produção deste cereal no país desde 1998 oscila na faixa de 12 milhões de toneladas por ano, conforme pode ser visualizado na Figura 11 (ARROZ BRASILEIRO, 2010).

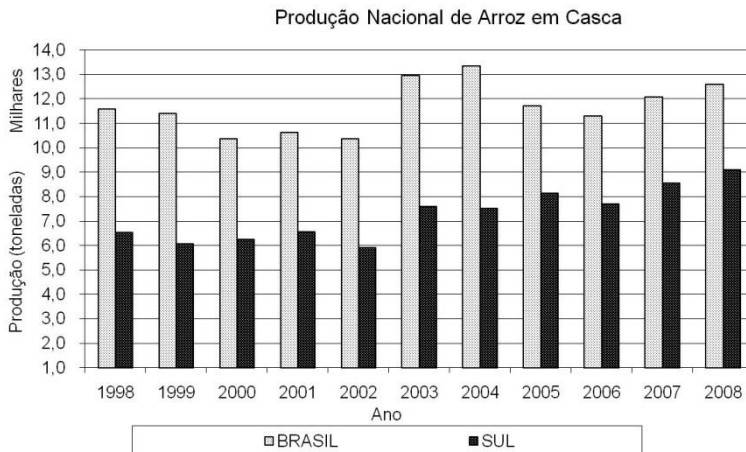


Figura 11 – Produção nacional de arroz em casca. Fonte Arroz Brasileiro, 2010.

3.4.2 Casca de Arroz

A casca de arroz (CA) é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz, conforme demonstrado na Figura 12a. É composta por quatro camadas estruturais: epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; célula parênquima esponjosa e epiderme interna. Os principais componentes da casca são celulose e hemicelulose (50%), além de lignina (26%) e componentes orgânicos (4%), como óleos e proteínas. A quantidade restante inclui os materiais inorgânicos (SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5) (ANGEL, 2009).

Removidas durante o processo de beneficiamento do arroz, resulta como o subproduto mais volumoso, representando aproximadamente 23 % do peso do arroz (DELLA, 2001), contribuindo para um dos maiores problemas da atualidade, a eliminação dos resíduos gerados pela indústria e agricultura (DELLA, 2005). O saldo (77 %) caracteriza-se como arroz, arroz quebrado e farelo (UMAMAHESWARAN, 2008). Estas cascas possuem baixo valor comercial, pois o SiO_2 e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usados na alimentação humana ou animal (MACHADO, 2007).

Visando o emprego desta casca, algumas formas de utilização são empregadas, como fabricação de blocos e painéis empregados na

construção civil, substituindo a fibra de madeira comumente utilizada (DELLA, 2001) e para fabricação de placas de conforto térmico para animais (ROSSI, 2005). Porém, a mais utilizada atribui-se à geração de energia através da queima da casca de arroz, que segundo Foletto (2005) é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ética do ponto de vista ecológico, uma vez que existe tecnologia para a conversão e, todo o dióxido de carbono (CO_2) produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre. A queima da CA gera gases quentes com baixos teores de contaminantes, como monóxido de carbono e material particulado (ANGEL, 2009).

3.4.3 Cinza de Casca de Arroz

A cinza de casca de arroz (CCA), Figura 12b, é o produto da transformação termoquímica da CA. As condições dos diferentes processos de conversão (pirólise, gaseificação e/ou combustão) determinam as características físico-químicas do produto final. Este material caracteriza-se de acordo com a norma ABNT NBR 10004:2004 como sendo um resíduo inerte Classe II B. A CCA corresponde de 14 a 25 % da CA em peso, dependendo da variedade do arroz, do clima e do solo da região produtora. Confrontando em termos de peso do arroz produzido representa aproximadamente 4 %. Em geral, os principais elementos inorgânicos formados nas cinzas dos combustíveis de biomassa são Ca, K, Na, Si e P, onde alguns destes atuam como importante nutriente para o solo (UMAMAHESWARAN, 2008). O principal componente da CCA gerada a moderadas temperaturas de combustão é a sílica amorfa (SiO_2) em composições compreendidas entre 80 e 97 % (ANGEL, 2009). A cristalinidade e a mineralogia dependem da técnica de combustão utilizada, onde literaturas relatam a presença de cristobalita juntamente com quartzo e tridimita em CCA (UMAMAHESWARAN, 2008).

Nesta queima existem dois tipos distintos de cinza (FERRO, 2007), a clara e a escura, que dependem do tempo de queima destas e da temperatura (afetada pelo equipamento utilizado, como processo artesanal a céu aberto, grelhas ou processo industrializado). A cinza clara obtém-se com o emprego de temperaturas de queima na ordem de 700 a 1000 °C, com um tempo de patamar de queima de duas horas. Esta cinza apresenta menor quantidade de carbono residual e a sílica constituinte cristaliza-se na forma de quartzo. Para temperaturas na ordem de 450 a 700 °C com patamar de queima de 3 a 4 horas obtém-se

a cinza escura, esta apresenta uma maior quantidade de carbono residual quando comparada com a cinza clara e não se cristaliza, permanecendo a sílica no estado amorfo.

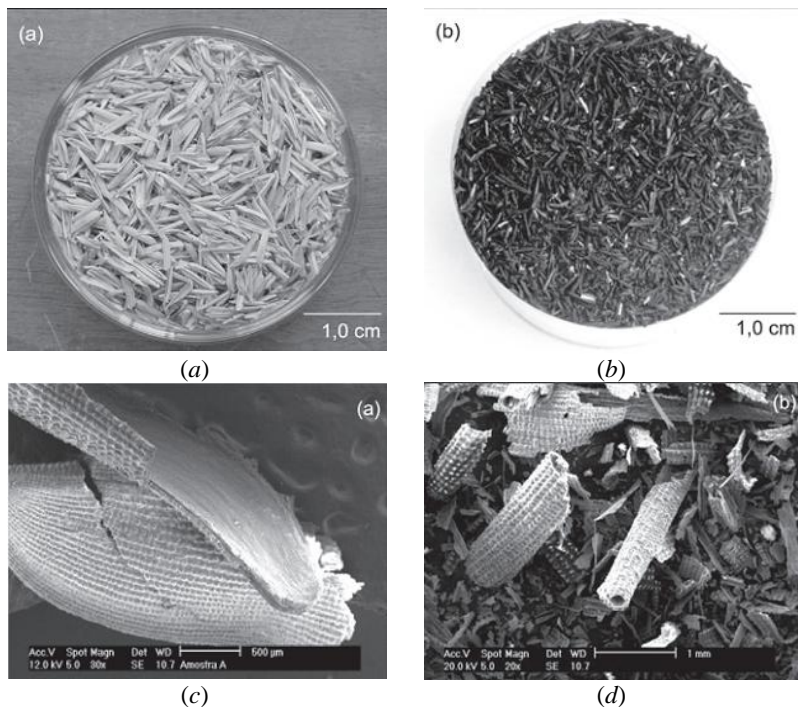


Figura 12 – (a) Casca de arroz; (b) Cinza de casca de arroz; (c) MEV da casca de arroz e (d) MEV da Cinza da casca de arroz. Fonte DELLA, 2006, p. 1176 e 1177.

A sílica amorfa é um material de fácil moagem e, quando moído é altamente reagente. Suas propriedades principais são a baixa condutividade térmica e a elevada resistência ao choque térmico (DELLA, 2005). Desta forma pode ser usada como um componente principal de massas cerâmicas para a produção de refratários silicosos ácidos (DELLA, 2001). Em geral, o processo da cinza de casca de arroz se resume no fluxograma da Figura 13.

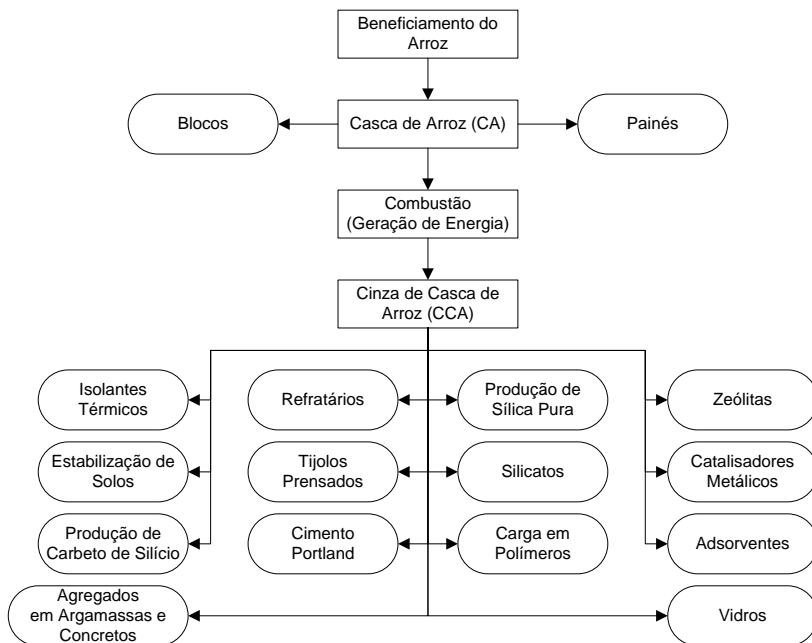


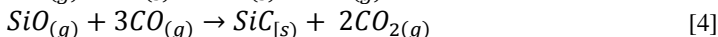
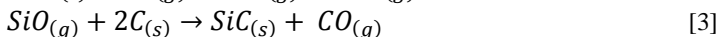
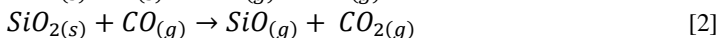
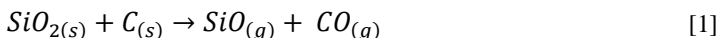
Figura 13 – Fluxograma da aplicação da cinza de casca de arroz a partir do beneficiamento de arroz. Fonte: Adaptado de DELLA, 2001, p. 779.

3.4.4 Aplicação Industrial da CCA

Foletto (2005) destaca empregos da CCA, como: *Produção de carbeto de silício (SiC)*, onde estes são usados como reforços para a produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas; *Produção de sílica pura*, onde com um aquecimento controlado pode-se obter aproximadamente 95 % de sílica pura com uma área superficial específica de 10 m²/g e partículas com um tamanho em torno de 20 µm, tendo aplicação como carga e amplificador de formulações de tinta, conferindo maior resistência aos ataques químicos; *Utilização como carga em polímeros*, principalmente em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais promovendo melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, e alongação; *Produção de cimento e uso em concreto*, onde a cinza diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade do concreto e reduz a porosidade; *Uso como adsorventes*, para a remoção de metais pesados (Al, Cd, Cu, Pb e Zn) presentes em efluentes sintéticos; *Suporte de catalisadores metálicos*, onde a cinza é utilizada como suporte para preparação de catalisadores à

base de níquel; *Síntese de zeólitas*, onde pode ser utilizada como fonte de SiO_2 na preparação de zeólitas; *Produção de diferentes tipos de silicatos*, como a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), mineral raramente encontrado na natureza e com características refratárias muito interessante e, silicato de sódio (Na_2SiO_3) amplamente utilizado como defloculante cerâmico. Essas aplicabilidades serão abordadas em maior profundidade na sequência:

a) *Produção de Carbeto de Silício (SiC)*: Para obtenção do carbetto de silício são necessárias uma fonte de silício e uma fonte de carbono. Uma fonte barata de silício que pode ser utilizada é a cinza de casca de arroz. A síntese de SiC de cinzas de cascas de arroz foi iniciada por Lee e Cutler em 1957. Há várias rotas que levam à transformação da casca do arroz em SiC, mas elas têm como etapa essencial a pirólise da casca em temperaturas que variam entre 1200-2000 °C, dependendo do processo. Os principais mecanismos na conversão de SiC de cinzas de casca de arroz podem ser representados pelas equações 1 a 4.



Geralmente a pirólise é feita em tubo de grafite com presença de fluxo de argônio para acelerar a produção de carbetto de silício e, também, evitar a oxidação. O uso de catalisadores é importante para que haja a formação de filamentos de SiC, caso contrário formar-se-ia SiC na forma de partículas, que não é interessante para a indústria (FOLLETO, 2005).

b) *Uso em Cimento e Concreto*: O uso da cinza de casca de arroz como fonte de sílica no cimento diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade do concreto e reduz a porosidade, o que é extremamente importante em muitas aplicações, tais como canais de irrigação, concretos resistentes à poluição e às intempéries, pisos resistentes à abrasão, etc. Várias pesquisas mostram que o cimento pode ser produzido a partir de cinza de casca de arroz com sucesso, devido ao seu baixo custo em substituição à areia. Ajiwe et al. produziram cimento com cinza de casca de arroz variando a porcentagem de cinza na formulação do cimento entre 23 a 26 %, concluindo que o melhor é 24,5 %. Ismail e Waliuddin analisaram os efeitos da cinza da casca de arroz

no concreto e através de experimentos com diferentes composições de cinza constataram que é possível produzir um concreto com alta resistência à compressão, porém menor comparada à obtida com o uso de cimento. Weber observou que o uso da cinza de casca de arroz na obtenção de concreto e argamassa mostrou-se economicamente vantajoso, pela sua demanda inferior de água necessária para atingir uma dada consistência. Kilinçkale estudou a durabilidade do concreto produzido por adição de agentes pozolânicos como cinzas de casca de arroz. Zhang et al. compararam o concreto feito com cimento Portland e com o cimento contendo cinzas de casca de arroz, concluindo que ambos apresentaram resistência à compressão semelhantes. A cinza diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade do concreto e reduz a porosidade (FOLLETO, 2005).

c) *Fabricação de Refratários de Sílica*: Segundo Della (2001), as características apresentadas pela CCA indicam a potencialidade para o emprego desta como matéria-prima para a fabricação de refratários. Estas características são: alto ponto de fusão, a baixa densidade picnométrica e a alta porosidade, aliados à grande disponibilidade e ao baixo custo da cinza, são indicativos de um material em potencial para a fabricação de tijolos refratários como os necessários em fornos siderúrgicos.

d) *Aplicação como Adsorventes*: Conforme Folleto (2005), autores usaram cinzas de casca de arroz como adsorventes de chumbo e mercúrio de águas residuárias. As cinzas foram obtidas pela lixiviação das cascas de arroz com HCl 1 mol/L por 4 h e, subsequente calcinação a 700 °C por 4 h. Os estudos de adsorção foram realizados com soluções aquosas de mercúrio e chumbo, preparadas de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Estudou-se a influência das seguintes variáveis na adsorção dos metais: força iônica, tamanho das partículas de cinzas e pH da solução. Solução de nitrato de potássio em diferentes concentrações 0,0001 a 1 mol/L foi usada para ajuste da força iônica nas soluções de Hg e Pb. As frações de partículas testadas foram menores que 43 µm, 43 a 74 µm, 74 a 175 µm e maiores que 175 µm. O pH de cada solução foi ajustado com 0,5 mol/L de NaOH ou HCl. Os resultados mostraram que a retenção dos metais nas cinzas, usadas como adsorventes, foi favorecida com a diminuição do tamanho de partículas, com o aumento do pH da solução e com a diminuição da concentração de eletrólitos (solução de nitrato de potássio). Outros usos de cinzas de casca de arroz têm sido citados na literatura com fins adsorptivos como por ex., na remoção de mercúrio de efluentes, na remoção de ácidos graxos livres em óleo de soja e em estudos de adsorção de cobre, níquel e zinco em

soluções sintéticas.

Conforme estudo de Chaves (2009), os resultados obtidos comprovaram que é possível utilizar a cinza da casca do arroz obtida da queima em caldeiras secadoras de grãos para a remoção de Zn(II). A utilização direta após a retirada da umidade residual do material, sem que sejam feitos pré-tratamentos, mostrou-se bastante eficiente e simples. Em tempos curtos de contato já são observadas remoções significativas, a agitação melhora em 20 % a taxa de retenção do metal, sendo necessário apenas 5 min para remoções superiores a 99 %. Em pH = 5 a remoção é máxima, chegando a valores de 99,25 % de retenção. A CCA apresentou capacidade máxima de adsorção bastante elevada, mostrando que possui grande afinidade pelo metal.

e) *Síntese de Zeólitas*: Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (SHINZATO, 2007). A cinza de casca de arroz, por possuir elevados teores de silício, pode ser utilizada como fonte deste elemento na preparação de zeólitas. Wang et al. realizaram a síntese da zeólita ZSM-48 empregando cinza de casca de arroz como fonte de sílica e aplicaram este material como catalisador para craqueamento do n-hexano. Em outros estudos, preparou-se a zeólita ZSM-583-85 a partir de cinzas de casca de arroz como fonte de sílica, e esta apresentou atividade catalítica para a reação de hidrogenação do CO_2 comparável à ZSM-5 obtida com sílica comercial (FOLLETO, 2005).

f) *Produção de Sílica Pura*: As principais rotas para obtenção de sílica pura a partir da cinza de casca de arroz é o tratamento térmico para eliminação do carbono residual e o ataque químico sobre este resíduo Della (2005) demonstrou em seu estudo que se pode obter 94,95 % de SiO_2 amorfa submetendo a CCA a um tratamento térmico com temperatura de 700 °C e tempo de patamar de 6 horas. Neste mesmo estudo com apenas 400 °C e 1 hora de calcinação a CCA já apresenta resultados satisfatórios, passando de 72,10 % de SiO_2 para 89,75 % de SiO_2 . Em outro estudo, Della (2006) obteve sílica pura por lixívia ácida, empregando soluções de HCl, H_2SO_4 e uma mistura destes dois ácidos. Após tratamento químico foram levadas a tratamento térmico em temperaturas de 600 ou 700 °C. Com este processo obteve-se 96,91 %

de SiO_2 oriundo da casca de arroz.

g) *Carga em Polímeros*: A cinza de casca de arroz pode ser utilizada como carga de reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, elongação e acréscimo de massa fornecendo, assim, um composto de borracha com melhor desempenho (FOLLETO, 2005). Um dos primeiros trabalhos preliminares sobre o uso de cinzas de casca de arroz como carga em polímeros foi reportado em 1975 por Haxo e Mehta, e o uso dessa carga em polietileno foi reportado por Fuad et al., que observaram um aumento significativo no módulo de flexão do compósito, sendo comparável ao de outras cargas comerciais utilizadas, como por ex., a mica. Costa et. al. (2003) estudou a adição da cinza escura e cinza clara em composições de borracha natural, estudando a cinética de vulcanização. Revelou em seu estudo que a cinza escura apresentou um comportamento muito próximo ao negro de fumo, enquanto que a cinza clara mostrou um ligeiro efeito acelerador provocado pela adição de teores mais altos desta carga. Concluiu que a substituição parcial das cargas comerciais pelas cinzas, em especial a cinza clara, mostrou um efeito catalítico mais pronunciado e que pode ser atribuído à presença de pequenas quantidades de diferentes óxidos, que em combinação com o óxido de zinco introduzido na formulação produziram um sinergismo em relação à velocidade de vulcanização.

Em outro trabalho (FOLLETO, 2005), um aumento do teor de cinzas de casca de arroz como carga numa blenda polimérica formada por borracha natural e polietileno de baixa densidade resultou na redução da resistência à tração, elongação e na densidade, porém no aumento da dureza e do módulo de elasticidade. Com a adição de um compatibilizador [poli(propileno-etileno-ácido acrílico)], observou-se um aumento na resistência à tração, dureza e elongação, mas uma redução na densidade. A CCA também foi empregada por Zanini (2008), onde foi adicionada a CCA em manípulo de torneira, obtendo resultados interessantes como a redução do tempo de resfriamento das peças injetadas em aproximadamente 32 % com estabilidade dimensional inalterada.

3.5 Processo de Injeção

3.5.1 Introdução

Esta técnica de conformação caracteriza-se como a mais

difundida atualmente na fabricação de produtos termoplásticos (CALLISTER, 2002). Na Figura 14 está demonstrado um diagrama esquemático do processo de injeção.

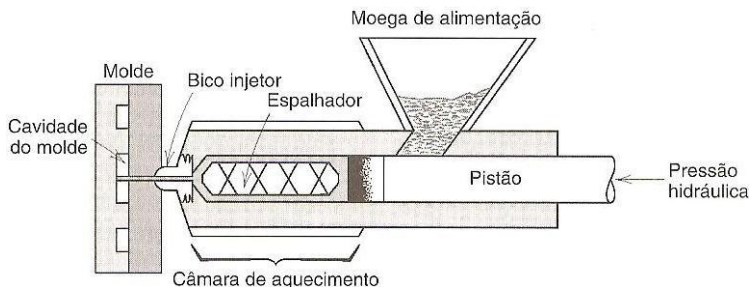


Figura 14 – Esquema de um equipamento para moldagem por injeção. Fonte: CALLISTER, 2002, p. 347.

Callister (2002) resume de maneira ampla o processo de injeção como sendo:

A quantidade correta de material peletizado é alimentada a partir de uma moega de carregamento para o interior de um cilindro, através do movimento de um êmbolo ou pistão. Essa carga é empurrada para frente para o interior de uma câmara de aquecimento, em cujo ponto o material termoplástico se funde para formar um líquido viscoso. Em seguida, o plástico fundido é impelido, novamente pelo movimento de um pistão, através de um bico injetor, para o interior da cavidade fechada do molde; a pressão é mantida até que o material moldado tenha solidificado. Finalmente, o molde é aberto, a peça é ejetada, o molde fechado, e todo o ciclo é repetido. (CALLISTER, 2002, p. 346).

A grande vantagem neste processo está na rapidez, onde um intervalo comum de processo situa-se na faixa de 10 a 30 segundos (CALLISTER, 2002).

3.5.2 Moldes

O molde confere a forma final do polímero que está sendo injetado (MANRICH, 2005). Este pode ser dividido em moldes

convencionais e moldes com canais quentes (câmaras quentes), sendo descritos a seguir:

a) *Moldes Convencionais*: Existem dois tipos, molde de duas placas e moldes de três placas. Moldes com duas placas possuem uma fixa e a outra móvel, onde esta placa móvel normalmente é responsável pela ejeção da peça injetada, conforme Figura 15. Moldes com três placas possuem além das duas (fixa e móvel) uma intermediária, sendo seu movimento também intermediário, onde promove tanto a ejeção da peça como a separação dos canais de injeção do moldado, conforme Figura 16 (MANRICH, 2005). No molde, para que o polímero seja injetado, este passa por alguns canais típicos nos moldes, sendo descrito conforme Manrich (2005):

a.a) *Canal de injeção*: Contido na bucha de injeção, situa-se logo na entrada do molde;

a.b) *Canais de Alimentação e de Distribuição*: Rasgos nas placas para que o polímero fundido seja levado até as cavidades;

a.c) *Pontos de Injeção*: Local onde o polímero sofre um estrangulamento antes de entrar na cavidade;

a.d) *Cavidade*: Local onde confere ao polímero a forma final do produto;

a.e) *Canais de Refrigeração*: Local onde passa determinados líquidos com a finalidade de trocar calor com o molde para o seu resfriamento;

a.f) *Pinos Extratores*: Atuam como ejetores da peça recém moldada.

b) *Moldes com Canais Quentes*: Também conhecido como molde sem canais, pois o polímero não resfria nos canais de injeção e distribuição. Esse sistema contribui para a obtenção de peças com maior qualidade. A eliminação do resfriamento do polímero nos canais de alimentação pode ser obtida por duas formas, segundo Manrich (2005):

b.a) *Injeção Direta*: O polímero entra diretamente do bico da injetora para a cavidade da peça a ser injetada;

b.b) *Injeção com Câmara Quente*: Sistema no qual o polímero flui através de canais quentes.

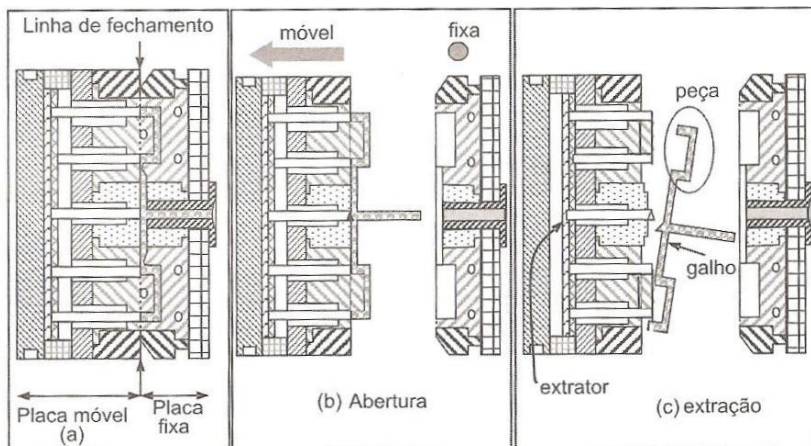


Figura 15 – Molde de duas placas: (a) molde fechado, (b) molde abrindo e (c) molde acionado o sistema de extração e a peça caindo. Fonte: MANRICH, 2005, p. 362.

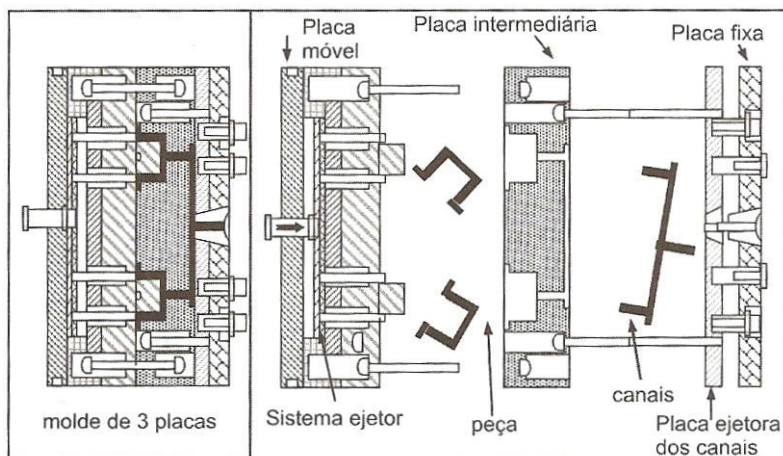


Figura 16 – Molde de três placas, sendo uma fixa, a intermediária com movimento de abertura e a móvel com movimento mais rápido de abertura. As peças se separam dos galhos no momento em que as placas se abrem. Fonte: MANRICH, 2005, p. 363.

Como vantagens neste processo destacam-se: Redução de custos com mão de obra, economia de matéria-prima e economia de energia

devido à diminuição da reciclabilidade (fatores atrelados à eliminação de galhos⁸); Melhor controle de operação; Ciclos mais rápidos.

O grande diferencial está na eliminação dos galhos, pois estes se apresentam como de 10 a 50 % da massa utilizada na injeção de peças (MANRICH, 2005).

3.5.3 Zonas da Rosca da Injetora

Para melhor compreensão da homogeneização do polímero, devem-se distinguir três zonas durante o processo de injeção. Estes não existem com uma fronteira visível, mas sim são fenômenos passíveis de separação. De acordo com Manrich (2005), as zonas são:

a) *Zona de Alimentação*: Em processo de injeção, esta zona é mais longa quando comparado com o processo de extrusão. Isto se deve porque ocorre deslocamento da rosca para trás, encurtando gradativamente a distância desta zona. Nesta etapa o polímero está deixando de ser na forma de grânulos ou pó, deixando gradativamente de ter viscosidade coulombiana para adquirir viscosidade newtoniana;

b) *Zona de Transição ou Zona de Compreensão*: O polímero acelera a passagem do estado sólido para o estado fundido. Portanto, a característica principal desta zona é comprimir e fundir o material, continuar o bombeamento e homogeneizar o polímero. O comprimento desta zona é importante, pois se for curto, pode causar degradação do polímero e gerar alguma pulsação no processo; se longo, diminui muito a taxa de fusão nesta zona;

c) *Zona de Controle de Vazão ou de Bombeamento*: Esta zona tem característica principal à estabilização do fluxo e gerar pressões para trás, ao longo do comprimento da rosca, garantindo assim a plastificação do polímero. Diferentemente da extrusão, esta zona não é crítica, pois como o material é dosado, permanecendo defronte a rosca até o momento de injeção, esta flutuação não afeta nas propriedades finais do produto.

3.5.4 Características da Injetora

Para a caracterização de uma injetora, adotam-se as seguintes definições conforme Manrich (2005):

a) *Capacidade de Injeção (C_i)*: Quantidade máxima de material “B”

⁸ Parte que se solidifica dentro dos canais de alimentação.

que se pode injetar por ciclo, sendo que o produtor fornece a capacidade de injeção do material de referência “A”, sendo este o poliestireno, cujo valor de massa específica é próximo a 1 g/cm³ a 23 °C, conforme equação 5;

b) *Capacidade de Plastificação* (C_p): Quantidade máxima de material que a injetora pode homogeneizar do material “B” por um período de tempo, conforme equação 6. A C_p especificado pelo fabricante também tem por base o poliestireno;

c) *Pressão de Injeção* (P_{inj}): Pressão exercida pelo pistão sobre o material durante o preenchimento. Esta pressão pode ser a pressão necessária para encher o molde ou, pode se referir à pressão de comutação. A pressão de comutação é aquela que muda de pressão máxima para pressão de recalque;

d) *Pressão de Recalque* (P_{rec}): Pressão após a pressurização. Normalmente a pressão de pressurização comuta para a de recalque. É importante que esta pressão tenha, na maioria dos casos, valores inferiores que a da pressurização, evitando assim a geração de tensões internas na peça final;

e) *Pressão de Fechamento*: Pressão oposta que a injetora deve fornecer sobre o molde para que o mesmo não se abra durante a execução das pressões de injeção e recalque. Esta força de fechamento deve ser sempre superior à máxima pressão do processo. O dimensionamento desta pressão pode ser obtido pela equação 7;

f) *Peso (w) de Moldagem por Ciclo*: Massa de material injetado por ciclo, sendo considerado 80 % da capacidade nominal da máquina. Pode ser obtida conforme equação 8;

g) *Velocidade de Injeção* (v_{inj}): Velocidade com que a massa é enviada para dentro do molde durante a fase de preenchimento.

$$C_{iB} = C_{iA} \times \left(\frac{\rho_B \times V_A}{\rho_A \times V_B} \right) \quad [5]$$

Onde: C_i : Capacidade de injeção [g]; ρ : Massa específica; V: Volume.

$$C_{pB} = C_{pA} \times \left(\frac{c_A \times T_A}{c_B \times T_B} \right) \quad [6]$$

Onde: C_p : Capacidade de plastificação [cm³/s]; c: Calor específico [g/cm³]; T: Temperatura [°C].

$$P_{cav} \cong \left(\frac{1}{2} a \frac{1}{3} de P_f \right) \quad [7]$$

Onde: P_f : Pressão de fechamento [Pa]; P_{cav} : Pressão da cavidade [Pa].

$$n = \frac{0,8 \times C_p}{w \times 60} \quad [8]$$

Onde: n: Número de ciclos por hora; w: peso injetado por ciclo.

3.5.5 Preenchimento do Molde

O conhecimento de como o polímero flui dentro das partes do molde, é de fundamental importância para a determinação da qualidade de uma peça acabada. Manrich (2005) afirma que:

Duas peças moldadas no mesmo molde e na mesma injetora, certamente se apresentarão como duas peças acabadas distintas, com diferentes tensões internas e níveis de encolhimento diversificados. Isso significa que as duas peças também se comportarão de forma distinta durante seus usos. (MANRICH, 2005, p. 298).

As fases de preenchimento do molde podem ser descrita conforme Manrich (2005) como sendo:

a) *Preenchimento do Molde Propriamente Dito*: A massa é empurrada para dentro do molde vazio, preenchendo sem pressurização. Como o polímero está quente, ele está dilatado, sendo um valor aproximado de 25 % de expansão, dependendo do polímero que está se trabalhando. Nesta etapa entanto, é enviado somente em torno de 75 % de massa polimérica;

b) *Fase de Pressurização*: Nesta etapa a pressão atingida é a máxima do ciclo como um todo. Nesta etapa é possível enviar os 25 % restantes do encolhimento do polímero. Porém, não é recomendado injetar 100 % da massa possível, pois um pequeno grau de encolhimento é necessário para que a peça possa ser extraída com mais facilidade;

c) *Fase de Recalque ou Fase de Compensação*: Responsável pelo envio da massa restante (se necessário, de 0 a 15 %) e manter sob pressão a massa dentro do molde, para que ela não retorne. As pressões são exercidas de forma decrescentes e, na medida do possível, sempre

inferiores à pressão de pressurização máxima. A Figura 17 demonstra um esquema das três fases de preenchimento do molde.

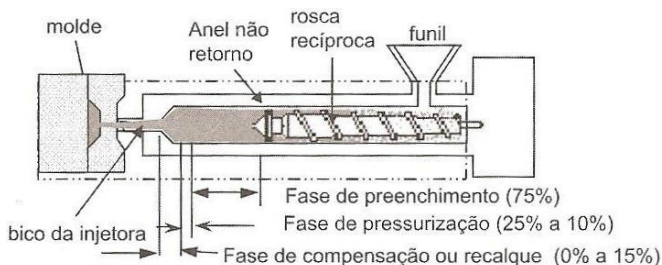


Figura 17 – Fases do preenchimento do molde durante um ciclo de injeção.

Fonte: MANRICH, 2005, p.301.

3.5.6 Considerações do Fluxo durante a Fase de Preenchimento da Cavidade relacionado com a Velocidade de Injeção e Temperatura de Resfriamento do Molde

Velocidade de injeção pode ser propositadamente variada ao decorrer de um ciclo, onde se pode iniciar elevada quando a frente do fluxo está nos canais de alimentação, reduzindo quando estiver à frente dos canais de injeção, tornando a aumentar quando a frente do fluxo já estiver na cavidade e por último reduzindo quando a frente do fluxo estiver quase no final da cavidade (MANRICH, 2005).

A velocidade de injeção corrobora em algumas características do produto injetado como: melhorando as linhas de solda e o brilho da peça e reduzindo o nível de tensões localizadas, consequentemente reduzindo o empenamento além de eliminarem defeitos de processo como casca de laranja. Porém seu aumento excessivo pode gerar rebarbas, dispersar menos os pigmentos, criar manchas prateadas, amarronzadas e ocorrer delaminação superficial do moldado (MANRICH, 2005).

O controle da velocidade de injeção atua, em um dos aspectos, no controle da temperatura do fundido no momento da injeção. Nesta etapa, o fundido estará perdendo calor pelas paredes do molde, onde se criará uma camada congelada na parede do molde. O atrito gerado entre o material fundido escoando sobre a parede congelada gera calor, havendo neste ponto uma disputa de mecanismos de troca de calor, onde o molde tenderá a resfriar o fundido e o material escoando quente proporcionará aumento de temperatura na interface parede congelada/fundido por geração de calor por atrito. Manrich (2005) ressalta os controles que se

deve ter para não ocorrer abaixamento da temperatura do fundido à ponto de prejudicar o preenchimento da cavidade, sendo descrito:

Portanto, a espessura da camada congelada pode ser controlada com a variação dos parâmetros que afetam a velocidade e a temperatura, podendo-se citar: vazão ou velocidade do pistão injetor (variação da velocidade de injeção que altera o calor gerado por atrito); temperatura do molde (se o molde estiver mais quente, menor troca de calor ocorre, evitando assim a formação da camada congelada); temperatura do fundido ao entrar no molde (quanto mais quente o polímero, mais difícil é formar camada congelada); e mesmo a espessura do molde afeta a camada congelada, pois a taxa de cisalhamento, que gera calor, varia com esse parâmetro. MANRICH, 2005, p. 307.

Diferentes perfis de velocidade se formam durante o preenchimento do molde, gerando diferenças significativas de orientação molecular ao longo da espessura da cavidade, conforme Figura 18.

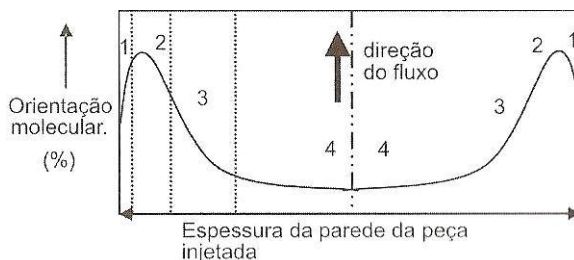


Figura 18 – Distribuição da orientação molecular ao longo da espessura da parede da peça. 1) e 3) Pouco orientado; 2) Muito orientado; 4) Muito pouco orientado. Fonte: MANRICH, 2005, p. 310.

Moldes com paredes quentes, polímero mais quente e maior velocidade de injeção (dependendo da espessura) proporciona menor orientação molecular. Isto por que mais tempo o polímero permanecerá quente, tendo tempo de recuperar a deformação imposta pelo fluxo no momento do preenchimento da cavidade (MANRICH, 2005).

As propriedades da peça injetada dependem de fatores como o tipo de polímero e de sua estrutura, que por sua vez depende do arranjo

molecular, tanto microscópico e macroscópico. Esses arranjos moleculares são influenciados pelos parâmetros de processos (T_{inj} , T_{molde} , P_{inj} , P_{rec} , t_{rec} , t_{resfr} , geometria), pois estas alteram a estrutura microscópica cristalina (porcentagem, tamanho e distribuição de tamanho, formato e tipo dos cristais), e alteram também as tensões internas localizadas. Essas variáveis do processo de injeção afetam as seguintes propriedades principais: resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento, fluência, resistência ao impacto, dureza, estabilidade dimensional (MANRICH, 2005). Essas propriedades alteram-se pelo fator destas variáveis de processo afetar a cristalinidade da peça obtida por injeção, nas relações já explicitadas em 3.1.2.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia empregada na execução deste trabalho está resumida na Figura 19, onde é apresentado o fluxograma das principais etapas do processo, seguido do detalhamento de todas as etapas.

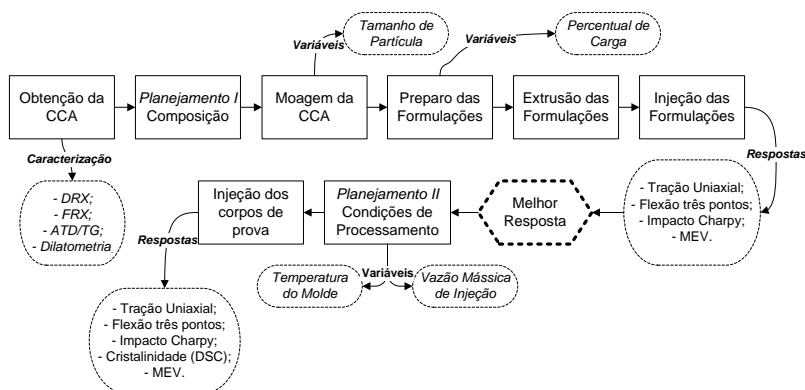


Figura 19 – Fluxograma das atividades realizadas.

4.1 Preparação da Cinza de Casca de Arroz

A cinza foi coletada em uma cooperativa de arroz da região sul de Santa Catarina, já queimada com o propósito de gerar energia elétrica para a própria cooperativa. A casca é calcinada pela empresa com temperatura controlada de 1300 °C. Este processo permite a obtenção de cinza clara, que indica a presença de pequenas quantidades de material orgânico na cinza após a calcinação (Ferro et al., 2007). Assim, não foi necessária a etapa de calcinação do material nos trabalhos experimentais deste trabalho.

Em laboratório, a cinza foi moída em moinhos do tipo periquitos (moagem excêntrica) de capacidade de 1 L, com carga de bolas de alta alumina fixa de 850 ± 5 g. O processo de moagem foi realizado adotando-se diferentes tempos para a obtenção de uma curva de tamanho de partícula versus tempo de moagem. A partir desta curva foram definidos os respectivos tempos de moagem para a obtenção dos tamanhos de partículas adequados ao planejamento experimental que tratou dos estudos para avaliação do efeito do tamanho de partícula nas propriedades mecânicas do compósito CCA-PP. A saber, foram estabelecidos 6, 9 e 12 μm de tamanho médio de partícula para os

referidos estudos. Para a correta afirmação do tamanho de partícula obtido na moagem da CCA para a elaboração do planejamento fatorial, foi empregada a técnica de análise de tamanho de partícula via laser. O equipamento empregado foi o analisador de tamanho de partícula, marca CILAS modelo 1064, com capacidade de medição de 500 a 0,04 μm , utilizando dois lasers para a realização da medida.

Após o processo de moagem, a cinza foi colocada em estufa $110 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um tempo de, no mínimo, duas horas para garantir a não adsorção de água, sendo posteriormente empacotada, identificada e armazenada.

4.2 Ensaios de Caracterização da CCA

4.2.1 Análise Térmica Simultânea

Análise térmica pode ser definida segundo Canevarolo [2003 apud IONASHIRO, 1980; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995, p. 209) como “[...] um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada”.

As amostras foram moídas até tamanho de partículas inferior a #200 mesh (75 μm) e submetidas a secagem por 1 hora em estufa em temperatura de $110 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram submetidas aos ensaios térmicos em um STA (*Simultaneous Thermal Analysis*), marca NETZSCH, modelo STA 402 EP. As análises térmicas foram realizadas até temperaturas de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com atmosfera de ar estático. Esta técnica permitiu a obtenção simultânea de curvas de DTA (*Differential Thermal Analysis*) e de TG (*Thermogravimetry*).

4.2.2 Dilatometria

A amostra de CCA foi prensada com 7 % de umidade e 250 kgf/cm^2 de pressão, sendo posteriormente confeccionado o corpo de prova com dimensões de 25 x 5 mm, de comprimento e largura respectivamente. O equipamento utilizado foi um dilatômetro da marca NETZSCH, modelo DIL 402 PC, e o ensaio realizado com taxa de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em um intervalo de temperatura entre 25 e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.3 Análise Química

A técnica empregada para a análise química da CCA foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Onda (WDXRF) em um instrumento de marca PHILIPS, modelo PW 2400, com tubos de raios x de 3 kW e alvo de Ródio com sistema de análise sequencial (com goniômetro). Para a análise a amostra foi fundida com tetraborato de lítio, formando uma pérola, em uma proporção de 1:10 (amostra:tetraborato de lítio). A perda ao fogo foi realizada a 1000 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

4.2.4 Análise Mineralógica

A amostra de CCA foi moída em tamanhos de partículas inferiores a #200 mesh (75 μm) e mantidas posteriormente em estufa, por no mínimo 1 hora, em temperatura de 110 ± 5 °C. Para a constatação de fases cristalinas no resíduo sólido estudado, foi utilizada a técnica de difração de raios x. O equipamento empregado foi um difratômetro de raios x, marca BRUKER, modelo D8 Advance, goniômetro theta-theta, radiação k- α com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. O passo realizado na análise foi de 0,05 °, permanecendo em cada intervalo de ângulo por 2 segundos. O intervalo de medida foi de 2 a 72 °, com 40 mV e 40 mA.

4.3 Confeção dos Corpos de Prova

4.3.1 Formulações

Segundo Neto (1995), um dos problemas mais comuns que se encontra na confecção de trabalhos técnicos científicos é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Para este trabalho foram elaboradas as formulações de acordo com a previsão de um planejamento experimental fatorial 2^2 com três pontos centrais. O trabalho constituiu na caracterização do compósito CCA-PP em duas etapas, conforme descrito a seguir.

4.3.1.1 Planejamento Experimental I: Condições de Composição

Na primeira etapa as variáveis que compunham o planejamento fatorial foram o tamanho de partícula da cinza e o percentual de carregamento no polímero de polipropileno. A nomenclatura das

amostras, bem como as variáveis atribuídas a cada uma, está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 – Planejamento Fatorial 2² e ponto central para as variáveis de composição.

<i>Amostra</i>	<i>Tamanho Médio de Partícula [μm]</i>	<i>Percentual de Carga de Cinza [%]</i>
TP12/PC15	12	15
TP6/PC15	6	15
TP12/PC5	12	5
TP6/PC5	6	5
TP9/PC10 *	9	10

* Realizado em triplicata.

4.3.1.2 Planejamento Experimental II: Condições de processamento por injeção

Com a utilização da melhor condição obtida no primeiro planejamento se construiu um novo planejamento experimental, onde as variáveis que compunham o planejamento foram a temperatura de resfriamento do molde de injeção e a vazão mássica de injeção. As diferentes combinações e suas nomenclaturas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Planejamento Fatorial 2² e ponto central para variáveis de processamento.

<i>Amostra</i>	<i>Vazão Mássica de Injeção [g/s]</i>	<i>Fluxo [%]</i>	<i>Temperatura do Molde [°C]</i>
V4/T18	4	10	18
V21/T69	21	90	69
V21/T18	21	90	18
V4/T69	4	10	69
V15/T45 *	15	50	43,5

* Realizado em triplicata.

A injetora não possuía comando para o controle de vazão mássica diretamente no seu painel de comando. Para definir o valor desta variável do planejamento 2², se alterou o sub-comando “*fluxo*” contido dentro do comando “*Injeção I*”. Este sub-comando possibilita a alteração de valores compreendidos entre 1 e 99 % do valor nominal da injetora. Os valores que compõem o planejamento 2² foram variados

neste sub-comando de 10, 50 e 90 %. Para se estabelecer a relação com a vazão mássica, se determinou o tempo de injeção, cronometrando o fluxo de injeção, e os respectivos pesos de cada peça (todo o conjunto injetado como: canal de alimentação, canal de injeção, entre outros). Assim, se obteve a relação entre o sub-comando “*fluxo*” e a vazão mássica de injeção, conforme demonstrado na Figura 20 e os valores médios apresentados na Tabela 5. Esta metodologia foi empregada na injeção de cada corpo de prova, sendo que para cada experimento previsto pelo planejamento foram injetadas 30 peças.

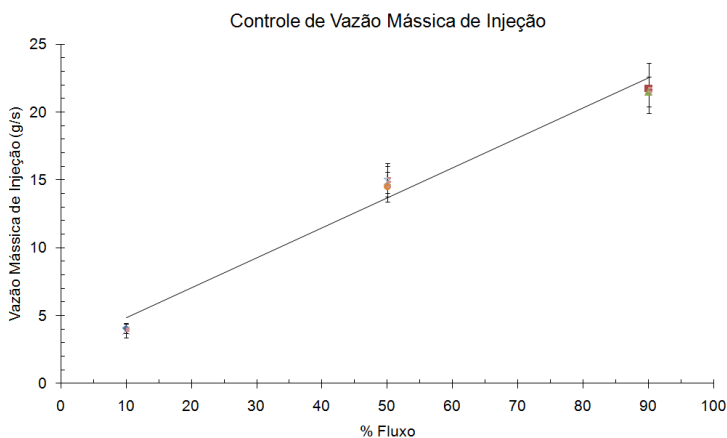


Figura 20 – Relação entre o sub-comando “*fluxo*” e a vazão mássica de injeção.

4.3.2 Extrusão

Os procedimentos de extrusão foram realizados em uma extrusora de laboratório, marca ORIZON, modelo OZ-E-EX-t22, no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos e Compósitos do LMPP da UNESC. Os parâmetros de extrusão adotados para o processamento estão apresentados na Tabela 6. Durante o processo foi empregado para o resfriamento da mistura água com temperatura ambiente. O compósito CCA-PP foi processado na forma de grãos armazenado em estufa a temperatura de 60 ± 5 °C por 24 horas para secagem e não adsorção de umidade.

4.3.3 Injeção dos Corpos de Prova

Os procedimentos de injeção foram realizados em uma injetora da marca HIMACO, modelo LHS 150-80, no Laboratório de

Processamento de Materiais Poliméricos e Compósitos (LMPP) da UNESC. Os parâmetros de injeção estão apresentados na Tabela 7. O valor 85 % apresentado na referida tabela com relação ao bico do cilindro de injeção, entende-se que por 85 % do tempo do ciclo de injeção o bico permaneceu sob aquecimento pelo banco de resistência elétrica.

A temperatura do molde de injeção foi definida e mantida estabilizada por um sistema de banho termo-estabilizado acoplado a injetora da marca MICROQUÍMICA e modelo MQBMP-01, que utiliza água como fluido refrigerante e temperatura monitorada na saída do molde continuamente. Este banho foi posto em funcionamento 4 horas antes dos procedimentos de injeção das peças, com vistas na completa dissipação e estabilização da temperatura através do molde de injeção.

A geometria dos corpos de prova obtidos foi de acordo com a norma ABNT NBR 9622:1986, conforme Figura 21a.

Tabela 6 – Parâmetros de Extrusão.

<i>Zona</i>	<i>Temperatura [°C]</i>
1 [alimentação]	165
2	175
3	185
4 [bico]	185
Velocidade de Rosca	55 rpm
Velocidade do Puxador	5,0 rpm
Velocidade do Granulador	7,0 mpm

Tabela 7 – Parâmetros de Injeção.

<i>Zona</i>	<i>Temperatura [°C]</i>
Bico	85 %
1	165
2	175
3	175

4.4 Ensaios de Caracterização do Compósito

Para todos os ensaios mecânicos (tração uniaxial, impacto Charpy e flexão) realizados neste trabalho foram adotados os valores médios obtidos a partir das análises de cinco corpos de prova. Os corpos de prova permaneceram no laboratório sobre condições climatizadas, conforme especificações das normas tratadas nos tópicos posteriores, por no mínimo 24 horas antes da execução do ensaio.

Para manter os mesmos parâmetros comparativos em todos os ensaios realizados com o compósito, visando a minimização de flutuações no processo de injeção, a sequência de destinação dos corpos de prova para cada ensaio no processo de injeção segue a Tabela 8. Os primeiros cinco corpos de prova consideram-se reservas, para proporcionar estabilidade no procedimento realizado.

Tabela 8 – Distribuição dos ensaios realizados pelos corpos de prova injetados.

<i>Técnica de análise</i>	<i>Tração</i>	<i>Flexão</i>	<i>Charpy</i>	<i>DSC</i>
<i>CP n°:</i>	5 ao 9	11 ao 15	19 ao 23	10

4.4.1 Tração Uniaxial

Segundo Canevarolo:

Valores de propriedades mecânicas, tais como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico de diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes. (CANEVAROLO, 2003, p. 341)

Com este conceito, o ensaio que apresenta destaque é a tração, onde este foi realizado conforme norma ABNT NBR 9622:1986, em uma máquina de ensaios mecânicos universal, marca EMIC, modelo DL 20000 N, com velocidade de aplicação de deslocamento do travessão de 10 mm/min, emprego de célula de carga de 500 kgf e extensômetro eletrônico acoplado.

4.4.2 Impacto Charpy

Este ensaio está associado com a tenacidade do material, aplicando velocidade de impacto muito alto, na ordem de 33 a 330 m/s, quando comparados com ensaio de tração. De acordo com CANEVAROLO 2003:

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros,

principalmente os plásticos. A habilidade de um material polimérico em suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em determinada aplicação. Apesar da importância deste comportamento para o desempenho de um material polimérico, esta propriedade mecânica é uma das menos *confiáveis* num processo de seleção destes materiais. (CANEVAROLO, 2003, p. 363).

Para a execução destes testes, foi empregado um sistema de Impacto Charpy, marca EMIC e modelo A.I.C 3, com a seleção do pêndulo de 2,7 J. A norma empregada para a realização dos ensaios foi a NBR 9564:1986. O corpo de prova foi do tipo 1, com entalhe tipo A, conforme demonstrado na Figura 21b. A dimensão X corresponde a 4 mm, Y sendo 10 mm e l valendo 80 mm.

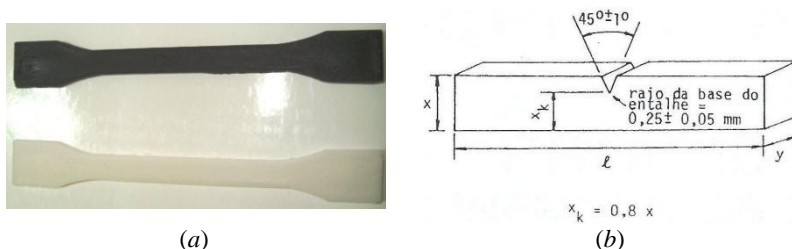


Figura 21 – (a) Fotografias dos corpos de prova injetados. Abaixo polipropileno virgem e acima com CCA e (b) Esquema do corpo de prova para impacto Charpy. Fonte: ABNT NBR 9564:1986 pág. 12.

4.4.3 Flexão Três Pontos

Empregou-se a metodologia descrita na norma ASTM 790:92. De acordo com a característica dos materiais obtidos neste trabalho, utilizou-se o procedimento B na referida norma, aconselhado para materiais que não rompem com 5 % de deformação. A velocidade de deslocamento do travessão foi de 16 mm/min em uma máquina de ensaios mecânicos universal, marca EMIC e modelo DL 20000 N, acoplada em uma célula de carga com capacidade máxima de 50 kgf e deflectômetro eletrônico para medir pequenas deformações.

4.4.4 Análise Térmica

Para a verificação do grau de cristalinidade, empregou-se a técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Foi parametrizada

a região central do corpo de prova como sendo a provedora do material para este teste. Mediu-se aproximadamente 0,5 cm para cada lado no eixo do comprimento do corpo de prova (totalizando um pedaço de aproximadamente 1 cm), sendo esta alíquota totalmente preparada em lascas de aproximadamente 2 mm de comprimento. Portanto, os resultados de DSC exprimem resultados do volume e não da superfície ou da região central do material injetado. Foi empregado um sistema de DSC da marca TA INSTRUMENTS e modelo Q200, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min., sendo o resfriamento controlado por criogenia. O ciclo correspondeu em aquecimento/resfriamento controlado.

Para a determinação do grau de cristalinidade (X_c), utilizou como base de cálculo o calor de fusão de um polipropileno 100 % cristalino (teórico), considerado conforme CANEVAROLO (2002) como 209 J/g, com relação ao calor de fusão determinada pela integração da área do pico do material em teste, de acordo com a equação 09.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_{f_a}}{\Delta H_{f_{100\%}}} \right) \quad [09]$$

Onde: X_c : Grau de Cristalinidade [%]; ΔH_{f_a} : Calor de fusão da amostra em teste [J/g]; $\Delta H_{f_{100\%}}$: Calor de fusão para um polipropileno 100 % cristalino [J/g].

4.4.5 Morfologia – Microscópio Óptico

Para a verificação das características da fratura nas amostras dos compósitos CCA-PP, utilizou-se um microscópio ótico da marca OLYMPUS e modelo SZX12, com capacidade de aumento de até 230 vezes. Este microscópio possui uma câmera digital acoplada da marca Scion Corporation.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As imagens morfológicas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca PHILLIPS e modelo XL 30, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios x (EDX, marca EDAX). As amostras analisadas foram os corpos de prova rompidos em tração e impacto Charpy. Para tornar a superfície condutora foi depositado ouro na superfície e uma fita de alumínio lateralmente para o contato ôhmico com o porta-amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Cinza da Casca de Arroz

5.1.1 Moagem

O efeito do tempo de moagem na redução do tamanho de partícula da CCA está demonstrado na Figura 22. A relação demonstra o comportamento típico dos procedimentos de moagem, onde o aumento do tempo proporciona o decréscimo do diâmetro médio das partículas de CCA, seguido da tendência de se manter constante. Tal comportamento deve-se a limitação de energia transferida às partículas de CCA pelos elementos de moagem empregados (DAROLT, 2010). A partir da relação entre o diâmetro médio das partículas de CCA e o tempo de moagem é possível obter os tempos de 10 min, 5 min e 3 min de moagem como necessários para a obtenção de partículas de CCA com diâmetros médios de 6 μm , 9 μm e de 12 μm , respectivamente.

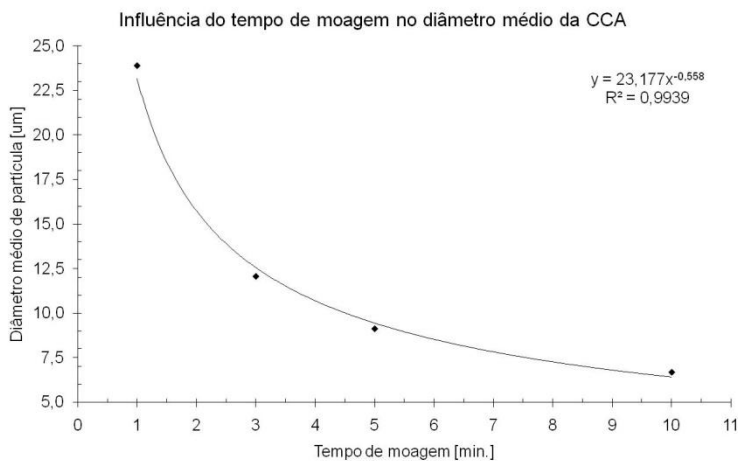


Figura 22 – Gráfico da influência do tempo de moagem no tamanho de partícula da CCA.

As distribuições de tamanho de partícula para a CCA, obtidas com os tempos de moagem de 10 min., 5 min. e 3 min., estão apresentadas na Figura 23 e na Tabela 9. Verifica-se nas distribuições de tamanho de partícula que os processos de moagem com os respectivos tempos são significativos na redução do material grosseiro, não tendo

efeitos significantes na fração fina. Com 3 minutos de moagem a distribuição apresenta-se monomodal, Figura 23a, e com a evolução do tempo torna-se bimodal, Figura 23c, evidenciando a baixa interação com as partículas finas da cinza. Este fato é facilmente perceptível na Tabela 9, onde os valores de diâmetro a 10 % dos valores cumulativos permanecem praticamente constantes, enquanto que os diâmetros a 90 % sofrem redução significativa com o tempo de moagem.

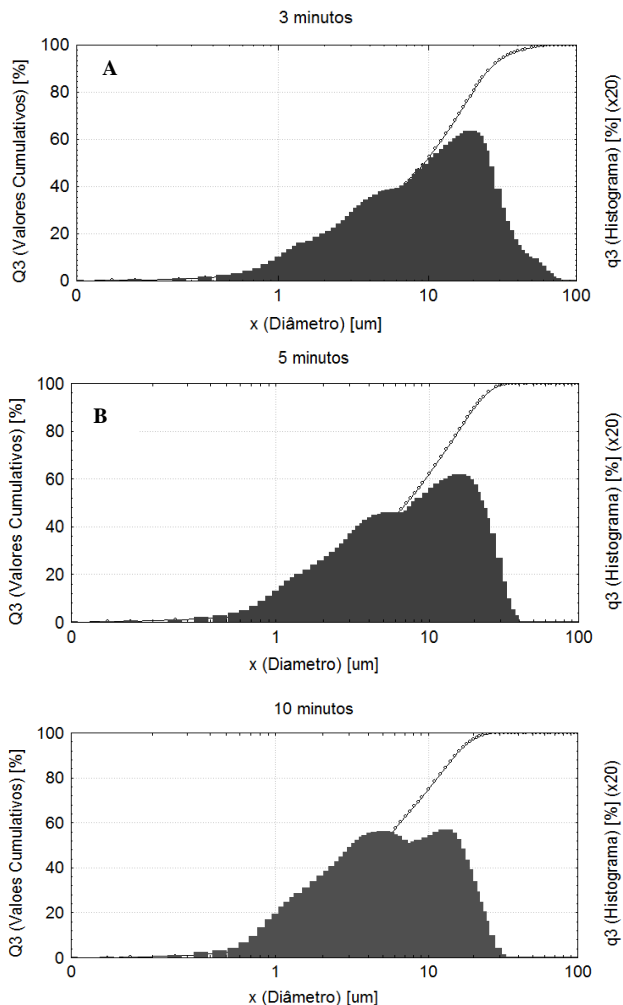


Figura 23 – Distribuição de tamanho de partícula. (a) 3 minutos de moagem, (b) 5 minutos de moagem e (c) 10 minutos de moagem.

Tabela 9 – Valores dos diâmetros médios das partículas de CCA para os diferentes tempos de moagem.

<i>Tempo [min.]</i>	<i>Diâmetros a [μm]</i>				
	<i>10 %</i>	<i>50 %</i>	<i>90 %</i>	<i>100 %</i>	<i>Médio</i>
<i>3</i>	1,56	9,28	25,82	71,00	12,07
<i>5</i>	1,34	7,05	20,14	36,00	9,13
<i>10</i>	1,12	4,85	15,14	30,00	6,69

5.1.2 Análise Química

A composição química da casca de arroz e em consequência da cinza varia em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, das condições climáticas, bem como do tipo de arroz propriamente dito. O K_2O e o P_2O_5 presentes são oriundos do tipo de fertilizante usado na plantação do arroz, e o restante das impurezas proveniente do solo (CHAVES, 2009). A análise química completa da CCA está apresentada na Tabela 10. Verifica-se que o elemento com maior percentual na análise química é o dióxido de silício (SiO_2) com 86,37 %, elemento químico que é predominante na casca de arroz após calcinação. O valor de perda ao fogo, a saber, 2,10 %, foi muito próxima ao apresentado pela análise térmica simultânea, onde somada as perdas de massa de 0,65 % e 1,09 % tem-se o valor de 1,74 %. Os valores consideráveis de K_2O e P_2O_5 são explicados por serem elementos tradicionais na adubação e correção do pH do solo para o plantio. O potássio presente na cinza favorece tanto a fusão das partículas pela formação de eutéticos como a cristalização das diferentes formas da sílica, sendo a temperatura para cristalização da CCA da ordem de 700 a 900 °C (ANGEL, 2009).

Tabela 10 – Análise química por fluorescência de raios x da CCA.

	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	P_2O_5	SiO_2	P.F.
Teor [%]	0,86	0,63	1,16	3,09	0,68	4,79	86,37	2,10

MnO , Na_2O e TiO_2 apresentaram valores inferiores a 0,15 %.

Os demais compostos químicos apresentados na análise química também estão presentes no solo e permanecem como contaminantes da cinza mesmo após o processo de queima. Vale ressaltar que a cinza não sofreu nenhum tipo de tratamento além da moagem. Este fato faz com que o valor de SiO_2 não seja tão elevado como constatado na bibliografia (CHAVES, 2009; ANGEL, 2009; DELLA, 2005).

5.1.3 Análise Mineralógica

O difratograma da CCA apresentou a presença de cristobalita e quartzo, conforme mostrado na Figura 24. Difratograma similar foi interpretado por Umamaheswaran (2008) na CCA em estudos de biomassas indianas. Chaves (2009) caracterizou CCA obtida por geração térmica obtendo como resposta uma cinza cristalizada na forma de cristobalita.

Pelo fato da CCA aplicada neste trabalho ser calcinada com o propósito de gerar energia elétrica para a própria empresa beneficiadora do cereal, suas condições de queima foram controladas e favoráveis à cristalização neste processo. Durante sua calcinação, temperaturas na ordem de 1300 °C foram atingidas, vinculado ao tempo de permanência na queima e com a presença de elementos químicos que favorecem a cristalização conforme a análise química da Tabela 10, estes fatores estimularam a cristalização do material nas fases cristalinas obtidas de acordo com o difratograma. Transformações alotrópicas da sílica podem ser avaliadas no **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

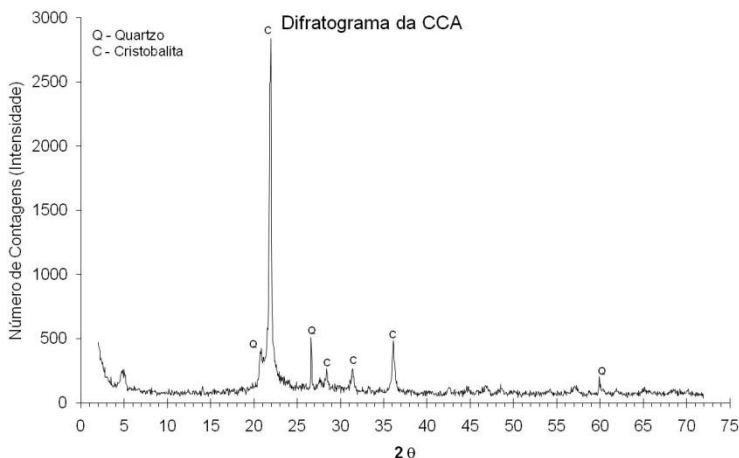


Figura 24 – Difratograma da CCA.

5.1.4 Análise Térmica Simultânea

A partir do termograma apresentado na Figura 25, nota-se que até aproximadamente 130 °C a CCA apresenta perda de massa de 0,65 %,

proveniente da água adsorvida, sendo observado um evento endotérmico em 88,1 °C. No intervalo de 350 °C a 620 °C houve uma perda de massa de 1,09 % com evento exotérmico em 521,2 °C. Este evento está associado à volatilização do óxido de fósforo, conforme verificado pela análise química assim como a combustão do carbono residual da CCA, conforme relatado também pela literatura (Umamaheswaran, et al., 2008; Della, et al., 2001). O termograma demonstra que o processo de queima da cinza na cooperativa está satisfatório, não tendo a necessidade da calcinação do material para a incorporação ao polímero, visto que, a quantidade de carbono residual é baixa.

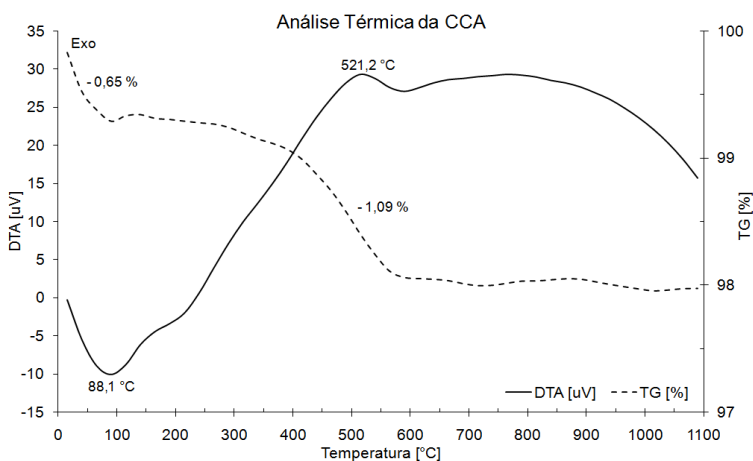


Figura 25 – Termograma da CCA.

5.1.5 Dilatometria

A curva dilatométrica apresentada na Figura 26 ilustra a brusca expansão térmica que ocorre no intervalo de temperatura de aproximadamente 180 a 240 °C. Esta transformação apresentou pico em 198,4 °C, demonstrado na curva derivada, e indica a transformação da cristobalita α em cristobalita β . Reações de transformações entre as variedades cristalinas ($\alpha \leftrightarrow \beta$), que correspondem respectivamente as formas estáveis em baixa e alta temperatura, são praticamente instantâneas devido a distorção estrutural muito pequena dos tetraedros de SiO₂ (BARBA, 2002). Este resultado comprova a presença de cristobalita já evidenciada na difração de raios x. As transformações alotrópicas da sílica com suas respectivas temperaturas podem ser avaliadas no **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Em torno de 700 °C a CCA deixa de expandir e começa a retrair, indicando a possível formação de fase líquida na amostra. Este comportamento deve-se aos contaminantes da CCA, principalmente K_2O , CaO e P_2O_5 que são considerados fundentes e formadores de fase vítrea, uma vez que tendem a baixar o ponto de fusão (DELLA, 2001).

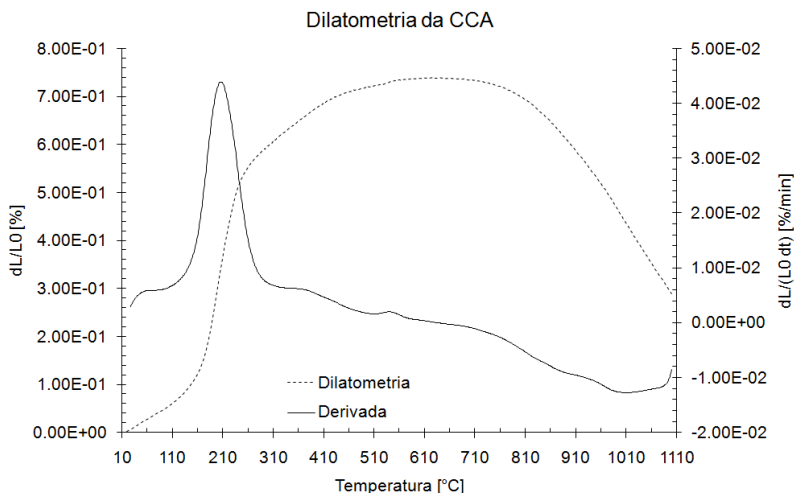


Figura 26 – Curva Dilatométrica da CCA.

5.2 Caracterização Do Composto CCA-PP: Planejamento Experimental I

5.2.1 Ensaios Mecânicos

No 0 são apresentados todos os valores médios e os desvios obtidos experimentalmente na caracterização dos produtos injetados para o Planejamento I. Os dados dos experimentos que compõe o planejamento experimental foram analisados estatisticamente por meio do software *Statística*. Observa-se que com o aumento do percentual de cinza incorporado ao polímero, a tensão de escoamento e tensão máxima tende a diminuir seus valores, conforme demonstra os valores dos efeitos estimados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tabela dos efeitos estimados para o Planejamento I.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Teste T</i>	<i>-95</i>	<i>+95</i>
$\sigma_{esc.}$	<i>Independente*</i>	16,597	0,129	128,301	16,334	16,861
	<i>CCA*</i>	-2,840	0,342	-8,309	-3,537	-2,143
	T.P.	-0,417	0,341	-1,222	-1,113	0,279
	CCA / T.P	0,320	0,342	0,936	-0,377	1,017
$\sigma_{máx.}$	<i>Independente*</i>	18,799	0,109	172,024	18,576	19,022
	<i>CCA*</i>	-2,150	0,289	-7,446	-2,739	-1,561
	<i>T.P.*</i>	-1,337	0,288	-4,638	-1,925	-0,749
	<i>CCA / T.P*</i>	1,230	0,289	4,260	0,641	1,819
E	<i>Independente*</i>	226,502	54,755	41,338	2151	2375
	CCA	-200,700	144,669	-1,387	-495,755	94,355
	T.P.	63,960	144,402	0,443	-230,551	358,471
	CCA / T.P	13,900	144,669	0,096	-281,155	308,955
Impacto Charpy	<i>Independente*</i>	11,850	0,429	27,614	10,975	12,725
	<i>CCA*</i>	-10,890	1,134	-9,605	-13,202	-8,578
	T.P.	-2,091	1,132	-1,848	-4,399	0,217
	CCA / T.P	1,950	1,134	1,720	-0,362	4,262
σ_{fM}	<i>Independente*</i>	38,436	0,191	201,577	38,047	38,825
	<i>CCA*</i>	-4,438	0,504	-8,809	-5,465	-3,411
	T.P.	0,205	0,503	0,408	-0,821	1,231
	CCA / T.P	0,993	0,504	1,972	-0,034	2,021
E_f	<i>Independente*</i>	2020	11,695	172,737	1996	2043
	CCA	28,994	30,899	0,938	-34,024	92,012
	T.P.	51,951	30,842	1,684	-10,951	114,853
	<i>CCA / T.P*</i>	77,868	30,899	2,520	14,850	140,886

Os dados destacados com asterisco (*) são estatisticamente significativos.

Considerando que valores menores que 0,05 para o Teste P tornam a variável em estudo significativa estatisticamente, a tensão de escoamento sofre influência significativa em seu resultado com o percentual de cinza adicionado, enquanto que a tensão máxima torna-se significativa com o percentual de cinza, o seu tamanho de partícula e a interação de uma variável sobre a outra, conforme demonstrado na Tabela 12.

Esta redução pode ser explicada pelos vazios gerados no processo de injeção da carga mineral adicionada à mistura e é confirmada pelas micrografias ópticas apresentadas nas Figura 27 e Figura 28. A presença destas falhas somando-se a baixa adesão entre CCA e a matriz polimérica, resultam consequentemente em prejuízos na propriedade mecânica do compósito CCA-PP. Estudos com pó de casca de arroz

(HATTOTUWA, 2002) demonstraram prejuízos nas propriedades mecânicas quando se adiciona esta carga.

Tabela 12 – Tabela Anova para o Planejamento I.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>Teste F</i>	<i>Teste P</i>
$\sigma_{esc.}$	CCA*	40,328	1	40,328	69,043	0,000
	T.P.	0,872	1	0,872	1,492	0,231
	CCA / T.P.	0,512	1	0,512	0,877	0,356
	Erro	18,107	31	0,584	-	-
	Desvio Total	59,819	34	-	-	-
$\sigma_{máx.}$	CCA*	23,113	1	23,113	55,448	0,000
	T.P.*	8,968	1	8,968	21,515	0,000
	CCA / T.P.*	7,564	1	7,564	18,148	0,000
	Erro	12,922	31	0,417	-	-
	Desvio Total	52,567	34	-	-	-
E	CCA	201402	1	201402	1,925	0,175
	T.P.	20530	1	20530	0,196	0,661
	CCA / T.P.	966,050	1	966,050	0,009	0,924
	Erro	3244033	31	104646	-	-
	Desvio Total	3466932	34	-	-	-
Impacto Charpy	CCA*	592,961	1	592,961	92,255	0,000
	T.P.	21,945	1	21,945	3,414	0,074
	CCA / T.P.	19,013	1	19,013	2,958	0,095
	Erro	199,250	31	6,427	-	-
	Desvio Total	833,167	34	-	-	-
σ_{fM}	CCA*	98,479	1	98,479	77,603	0,000
	T.P.	0,211	1	0,211	0,166	0,686
	CCA / T.P.	4,934	1	4,934	3,888	0,058
	Erro	39,340	31	1,269	-	-
	Desvio Total	142,964	34	-	-	-
E_r	CCA	4203	1	4203	0,881	0,355
	T.P.	13544	1	13544	2,837	0,102
	CCA / T.P.*	30317	1	30317	6,351	0,017
	Erro	147982	31	4773	-	-
	Desvio Total	196047	34	-	-	-

Os dados destacados com asterisco (*) são estatisticamente significativos.

O gráfico ilustrando o comportamento da tensão máxima com as variáveis empregadas está apresentado no 0 e o comportamento da tensão de escoamento no 0. Os resultados mostram também a redução dos valores do módulo de elasticidade com o acréscimo de CCA, porém,

este efeito não é significativo estatisticamente conforme os testes empregados e demonstrados na Tabela 12. Verifica-se também o alto valor para o desvio padrão obtido neste ensaio, provavelmente devido aos vazios formados aleatoriamente nas misturas de CCA-PP. Confrontando os valores de rigidez obtidos para o compósito CCA-PP com os valores apresentados pelo PP no estado virgem, há grande incremento na rigidez destes compostos, na ordem de 50 %, com a adição de CCA. Este aumento na rigidez atrelado ao pequeno decréscimo nas propriedades mecânicas dos compostos formados com pequena quantidade de carga, a saber, TP12/PC5 e TP6/PC5, indicam a potencialidade do emprego destas condições em situação real de processamento. Corroborando com estes resultados existe um estudo preliminar onde foi adicionada esta mesma CCA em manípulo de torneira, obtendo resultados satisfatórios como a redução do tempo de resfriamento das peças injetadas em aproximadamente 32 % com estabilidade dimensional inalterada (ZANINI, 2008).

Na caracterização por impacto Charpy da CCA-PP, os valores de resistência ao impacto dos compostos CCA-PP também apresentaram redução com a adição de CCA. A concentração de CCA é a única variável significativa nesta propriedade, conforme demonstrado pelas análises estatísticas da ANOVA, Tabela 12. Como discutido anteriormente, a baixa adesão CCA/PP somada aos vazios gerados no processo de injeção influencia negativamente nesta propriedade mecânica. Comparado com os valores de resistência ao impacto do PP virgem, as composições de CCA-PP apresentam destaque são também das composições TP12/PC5 e TP6/PC5. Estas composições apresentaram redução na resistência ao impacto da ordem de 40 %, enquanto que as demais formulações a redução foi da ordem de 70 %.

Para os ensaios de flexão, a tensão máxima de flexão do composto CCA-PP apresentou comportamento similar à tensão máxima em tração, conforme os resultados apresentados pelo 0. Para esta propriedade, somente o percentual de cinza é significativo estatisticamente, conforme demonstra a análise estatística da ANOVA, Tabela 12, sendo que a concentração de CCA apresentou o efeito negativo, conforme a Tabela 11. O módulo de flexão, diferente do ensaio de tração, apresentou consistência estatística, sendo que a interação de uma variável sobre a outra afeta significativamente esta propriedade, conforme os resultados da ANOVA, Tabela 12. Ao se elevar o tamanho de CCA e o percentual de PP, torna-se mais rígida a matriz do composto, conforme demonstrado também pelas avaliações de impacto Charpy, porém devido à pequena adesão Matriz/CCA,

conforme demonstrado posteriormente em 5.3.3, a fratura ocorre com esforços menores devido a menor área para propagação do esforço submetido no ensaio.

Tabela 13 Tabela dos coeficientes de regressão para o Planejamento I.

Ensaio	Fatores	Coeficiente	Desvio Padrão	Teste T	Teste P	-95	+95
$\sigma_{esc.}$	Independente*	21,280	1,378	15,439	0,000	18,469	24,091
	CCA*	-0,396	0,124	-3,191	0,003	-0,648	-0,143
	T.P.	-0,196	0,142	-1,383	0,176	-0,486	0,093
	CCA / T.P	0,012	0,013	0,936	0,356	-0,014	0,038
$\sigma_{máx.}$	Independente*	27,569	1,164	23,678	0,000	25,194	29,943
	CCA*	-0,644	0,105	-6,148	0,000	-0,858	-0,430
	T.P.*	-0,706	0,120	-5,883	0,000	-0,950	-0,461
	CCA / T.P*	0,046	0,011	4,260	0,000	0,024	0,068
E	Independente*	2401	583,391	4,116	0,000	1211	3590
	CCA	-24,917	52,480	-0,475	0,638	-131,950	82,116
	T.P.	6,721	60,106	0,112	0,912	-115,866	129,309
	CCA / T.P	0,517	5,378	0,096	0,924	-10,452	11,485
Impacto Charpy	Independente*	33,185	4,572	7,258	0,000	23,860	42,510
	CCA*	-1,769	0,411	-4,301	0,000	-2,608	-0,930
	T.P.*	-1,114	0,471	-2,364	0,025	-2,074	-0,153
	CCA / T.P	0,072	0,042	1,720	0,095	-0,013	0,158
σ_{fM}	Independente*	45,981	2,032	22,633	0,000	41,837	50,124
	CCA*	-0,790	0,183	-4,324	0,000	-1,163	-0,417
	T.P.	-0,331	0,209	-1,582	0,124	-0,758	0,096
	CCA / T.P	0,037	0,019	1,972	0,058	-0,001	0,075
E_f	Independente*	2172	124,601	17,432	0,000	1917	2426
	CCA*	-24,253	11,209	-2,164	0,038	-47,113	-1,393
	T.P.	-19,291	12,838	-1,503	0,143	-45,473	6,891
	CCA / T.P*	2,895	1,149	2,520	0,017	0,552	5,237

Os dados destacados com asterisco (*) são estatisticamente significativos.

O incremento no módulo de flexão pode ser explicado pelo aumento da dificuldade das deformações moleculares do polímero, devido a presença de particulados de CCA e defeitos induzidos nas interfaces CCA/PP.

Os coeficientes de regressão para a construção dos modelos estatísticos que satisfazem as propriedades estudadas, de acordo com as variáveis significativas estatisticamente estão demonstrados na Tabela 13, e as equações completas estão descritas a seguir:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = 27,569 - (0,644 \times CCA) - (0,706 \times TP) + [0,046 \times CCA \times TP] \quad [10]$$

$$\sigma_{esc} = 21,280 - (0,396 \times CCA) \quad [11]$$

$$I.C. = 33,185 - (1,769 \times CCA) - (1,114 \times TP) \quad [12]$$

$$\sigma_{fM} = 45,981 - (0,790 \times CCA) \quad [13]$$

$$E_f = 2172 - (24,253 \times CCA) + [2,895 \times CCA \times TP] \quad [14]$$

Onde: CCA = Carga de cinza (%) e TP = Tamanho de partícula (μm).

5.2.2 Microscopia Óptica

A Figura 27 mostra imagens de microscopia ótica das fraturas obtidas nos corpos de prova ensaiados com testes de impacto Charpy, fotografados de topo e evidenciando as fraturas. Pode-se perceber que as amostras TP12/PC15 e TP6/PC15, Figura 27(a) e Figura 27(b), apresentam grande quantidade de vazios. As amostras TP12/PC5 e TP6/PC5, Figura 27(c) e Figura 27(d), apresentam pequenas quantidades de vazios e a amostra TP9/PC10 uma quantidade intermediária de vazios. Estes resultados evidenciam o aumento da quantidade de vazios na matriz do compósito CCA-PP com o aumento da concentração de CCA. Nota-se também que as amostras TP12/PC15, TP6/PC15 e TP9/PC10 apresentam a característica de fratura frágil, enquanto que as amostras TP12/PC5 e TP6/PC5 apresentam características de fratura frágil com indícios de fratura dúctil, como tonalidade mais clara na fratura, sendo que, na Figura 27d é perceptível a região não fraturada pelo impacto, somente amassada. Este fato está ilustrado também na fotografia obtida de topo dos corpos de prova, conforme Figura 29b.

Na Figura 27 é destacada uma região contendo vazios da amostra TP9/PC10. Não são observadas partículas ou aglomerados de CCA nos defeitos ou nos arredores, o que descarta a possibilidade dos defeitos serem causados pela presença de CCA. Estes defeitos podem ser oriundos do processo de injeção devido a fatores de geometria e canais de alimentação do molde, que não devem ser ideais para as características reológicas do composto CCA-PP.

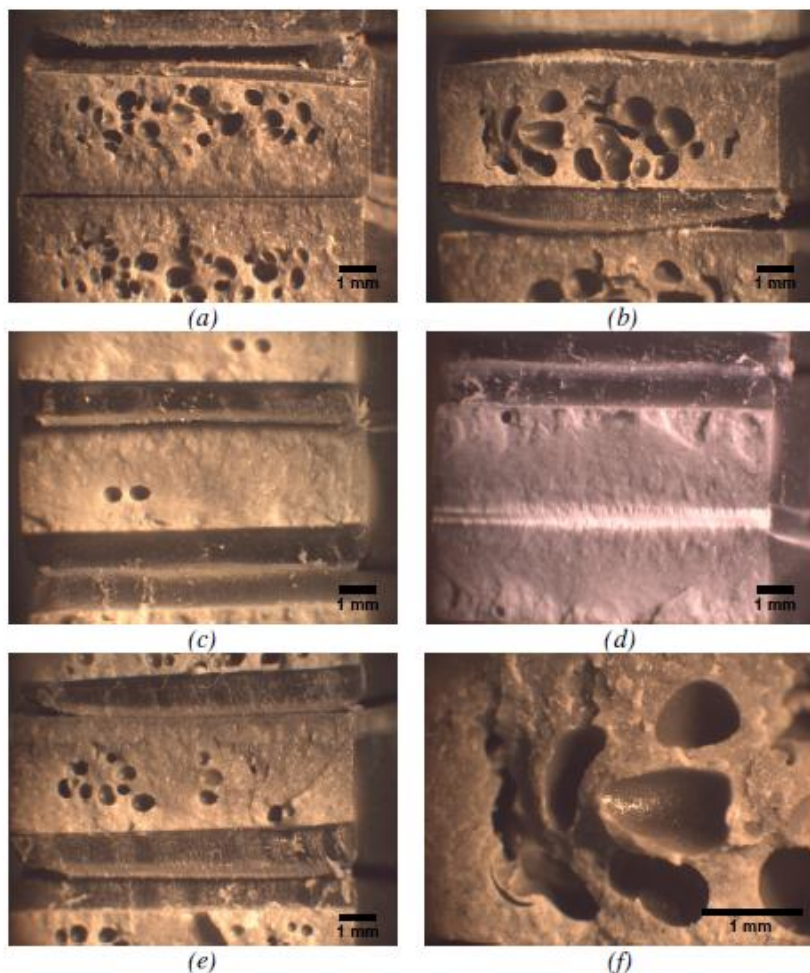


Figura 27 – Micrografias dos corpos de prova de impacto Charpy. Aumento de 18 x. (a) TP12/PC15; (b) TP6/PC15; (c) TP12/PC5; (d) TP6/PC5, com detalhe da região não fraturada; (e) TP9/PC10; (f) TP6/PC15 com destaque dos vazios gerados.

Outro fator que pode estar contribuindo é a cristalização induzida, pois a massa pode estar atingindo a temperatura de não fluxo, principalmente perto das paredes frias, impedindo a compensação do encolhimento, consequentemente enviando menor quantidade de massa para dentro do molde. Outra possibilidade é a formação de dióxido de carbono (CO_2) através do carbono residual da CCA, porém esta se

considera pouco provável devido a três fatores como: temperatura baixa para tal fenômeno, indisponibilidade de oxigênio no processo em questão (pois a cinza está dispersa na matriz de polipropileno) e, pequena quantidade de carbono (visto que a CCA apresentou perda ao fogo de 2,1 %), porém não se pode desconsiderar plenamente, pois a cinza não foi calcinada para o estudo.

A Figura 29 ilustra os corpos de prova fraturados fotografados sem aumento e alteração de cor, facilitando a interpretação quanto às fraturas em tons mais claros.

A Figura 28 apresenta imagens de corpos de prova rompidos nos ensaios de tração. É perceptível que em todos os casos houve características de fratura frágil e dútil simultaneamente. Nota-se que circundando os vazios (na região central das micrografias) as fraturas tornam-se mais claras e repuxadas, indicando fratura dútil, enquanto que nas extremidades a fratura é mais escura e plana indicando fratura frágil. A Figura 30 ilustra em detalhe estas regiões, onde no interior da marcação nota-se fratura dútil e externamente fratura frágil. Nestas imagens percebe-se também a boa dispersão da CCA na matriz polimérica.

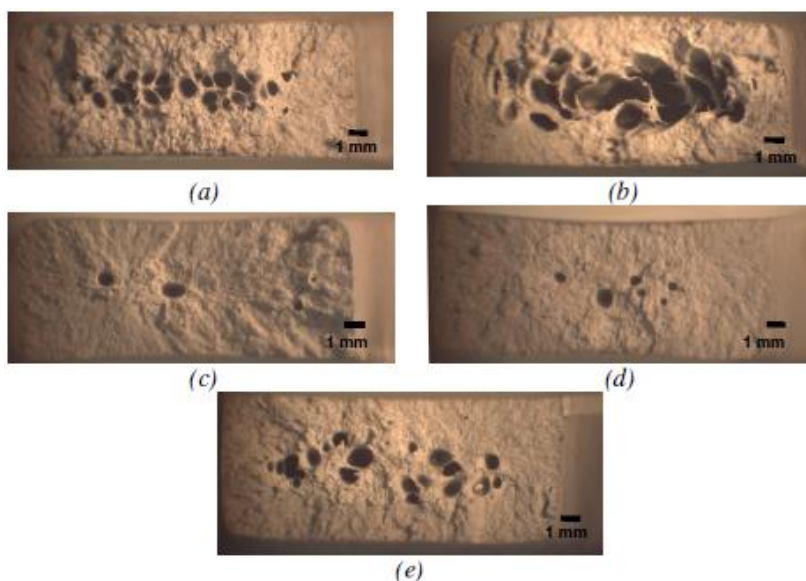


Figura 28 – Micrografias dos corpos de prova rompidos por tração. Aumento de 18 vezes: (a) TP12/PC15; (b) TP6/PC15; (c) TP12/PC5; (d) TP6/PC5; (e) TP9/PC10.

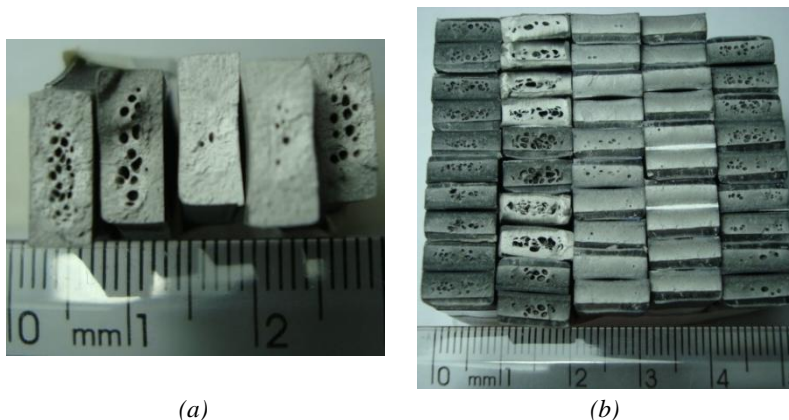


Figura 29 – Fotografias obtidas de topo das amostras fraturadas nos ensaios mecânicos de tração e impacto Charpy. Em ambas as imagens, os corpos de prova estão organizados da esquerda para a direita da seguinte maneira: TP12/PC15, TP6/PC15, TP12/PC5, TP6/PC5 e TP9/PC10. (a) Amostras fraturadas em tração; (b) Amostras fraturadas em testes de impacto Charpy.

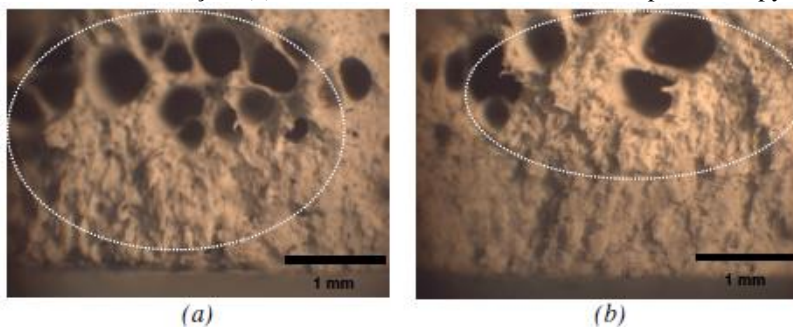


Figura 30 – Micrografias obtidas de topo das amostras fraturadas em tração, com aumento de 51 vezes: (a) TP12/PC15 e (b) TP9/PC10.

Os resultados demonstram que as características mecânicas estudadas dos compostos obtidos são afetadas de forma negativa com o incremento de CCA e seu tamanho de partícula. Para todos os compostos obtidos o módulo se apresentou com valor mais elevado quando comparado com o polímero virgem. Relacionando os prejuízos gerados nas propriedades de tração tensão máxima, tensão de escoamento, impacto Charpy e tensão de flexão, os compostos com menor carga de CCA apresentam resultados satisfatórios, visto o incremento no módulo elástico que os mesmos apresentaram.

De acordo com os resultados apresentados pelo planejamento experimental I, optou-se pela composição TP6/PC5 por apresentar menor prejuízo nas propriedades mecânicas para a realização do segundo planejamento experimental, que tratou de avaliar o comportamento mecânico e térmico do composto obtido no processamento por injeção.

5.3 Caracterização do Composto: Planejamento II

5.3.1 Ensaios Mecânicos

Os resultados do planejamento II, compostos pelas variáveis de processamento vazão mássica de injeção e temperatura de resfriamento do molde, estão apresentados no 0.

Com o aumento da vazão mássica de injeção (V.M.I) e da temperatura de resfriamento do molde (T.M.) as respostas associadas as propriedades mecânicas de tração e de flexão apresentam resultados superiores. Os gráficos que ilustram este comportamento estão apresentados nos Apêndices H, I, J, e K. Este efeito é comprovado pelos resultados de efeitos estimados positivos que foram determinados em nível de significância de 95 %. A Tabela 14 apresenta os efeitos estimados para as respostas avaliadas em função dos fatores T.M. e V.M.I.

Os resultados indicam que ambos os fatores não são significativos apenas para a resistência ao impacto Charpy. Ainda, o módulo de elasticidade não apresentou dependência com o fator V.M.I. Porém, todas as demais respostas apresentaram significância estatística com os fatores T.M. e V.M.I. A Tabela 15 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida para os fatores temperatura de molde (T.M.) e vazão mássica de injeção (V.M.I.), tendo como resultados a tensão de escoamento (σ_{esc}), tensão máxima ($\sigma_{máx.}$), módulo de elasticidade (E), resistência ao impacto Charpy (Impacto Charpy), tensão de flexão máxima (σ_{fM}), módulo de flexão (E_f) e Grau de Cristalinidade (X_c).

Os resultados demonstram o que posteriormente será comprovado no ensaio de DSC. Conforme se aumenta a temperatura de resfriamento do molde, a troca térmica entre o polímero fundido e parede do molde torna-se menos intensa, quando comparada com valores inferiores na temperatura de resfriamento do molde, devido a um menor gradiente térmico imposto no resfriamento do polímero. A consequência deste parâmetro afeta na cristalização do polímero, onde com um resfriamento mais lento possibilita maior tempo para as cadeias poliméricas retornar

ao seu estado termodinamicamente mais estável. Neste caso as moléculas têm grande movimento browniano.

Tabela 14 – Tabela dos efeitos estimados para o Planejamento II.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>	<i>Efeito</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Teste T</i>	-95	+95
$\sigma_{esc.}$	<i>Independente*</i>	17,116	0,147	116,557	16,817	17,416
	<i>T.M.*</i>	1,488	0,383	3,885	0,707	2,269
	<i>V.M.I.*</i>	1,539	0,376	4,090	0,772	2,307
	T.M./V.M.I.	-0,212	0,383	-0,553	-0,993	0,570
$\sigma_{máx.}$	<i>Independente*</i>	22,601	0,067	334,884	22,463	22,738
	<i>T.M.*</i>	0,732	0,176	4,159	0,373	1,091
	<i>V.M.I.*</i>	0,719	0,173	4,159	0,367	1,072
	T.M./V.M.I.	-0,304	0,176	-1,724	-0,663	0,056
E	<i>Independente*</i>	1527	27,652	55,233	1470	1583
	<i>T.M.*</i>	177,056	72,107	2,455	29,994	324,119
	V.M.I.	-139,519	70,859	-1,969	-284,036	4,999
	T.M./V.M.I.	-8,407	72,154	-0,117	-155,565	138,751
Impacto Charpy	<i>Independente*</i>	16,313	0,195	83,843	15,916	16,710
	T.M.	0,124	0,507	0,244	-0,911	1,159
	V.M.I.	0,660	0,499	1,323	-0,357	1,676
	T.M./V.M.I.	0,987	0,508	1,944	-0,048	2,023
σ_{IM}	<i>Independente*</i>	36,458	0,060	612,093	36,336	36,579
	<i>T.M.*</i>	0,814	0,155	5,240	0,497	1,131
	<i>V.M.I.*</i>	0,406	0,153	2,657	0,094	0,717
	T.M./V.M.I.	-0,139	0,155	-0,895	-0,456	0,178
E_f	<i>Independente*</i>	1815	5,961	304,495	1802	1827
	<i>T.M.*</i>	198,689	15,544	12,783	166,988	230,391
	<i>V.M.I.*</i>	50,685	15,275	3,318	19,532	81,838
	T.M./V.M.I.	-24,885	15,554	-1,600	-56,608	6,837
X_c	<i>Independente*</i>	32,661	0,022	1494	32,383	32,939
	<i>T.M.*</i>	3,101	0,049	63,610	2,482	3,721
	<i>V.M.I.*</i>	0,706	0,048	14,608	0,092	1,321
	T.M./V.M.I.	0,100	0,049	2,058	-0,519	0,720

Os dados destacados com asterisco (*) são estatisticamente significativos.

Com o incremento da vazão mássica de injeção, gera-se maior atrito por cisalhamento das cadeias poliméricas durante a injeção do composto CCA/PP. Teoricamente faz-se com que se eleva a temperatura de massa polimérica possibilitando um resfriamento mais lento como exposto anteriormente para a temperatura do molde elevada.

Tabela 15 – Tabela Anova para o Planejamento II.

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>	<i>Desvio</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>Teste F</i>	<i>Teste P</i>
$\sigma_{esc.}$	<i>T. M.*</i>	<i>11,084</i>	<i>1</i>	<i>11,084</i>	<i>15,095</i>	<i>0,001</i>
	<i>V.M.I.*</i>	<i>12,282</i>	<i>1</i>	<i>12,282</i>	<i>16,728</i>	<i>0,000</i>
	T.M./V.M.I.	0,224	1	0,224	0,306	0,584
	Erro	22,762	31	0,734	-	-
	Desvio Total	46,515	34	-	-	-
$\sigma_{m\acute{a}x.}$	<i>T. M.*</i>	<i>2,682</i>	<i>1</i>	<i>2,682</i>	<i>17,294</i>	<i>0,000</i>
	<i>V.M.I.*</i>	<i>2,683</i>	<i>1</i>	<i>2,683</i>	<i>17,300</i>	<i>0,000</i>
	T.M./V.M.I.	0,461	1	0,461	2,971	0,095
	Erro	4,808	31	0,155	-	-
	Desvio Total	10,667	34	-	-	-
E	<i>T. M.*</i>	<i>156968</i>	<i>1</i>	<i>156968</i>	<i>6,029</i>	<i>0,020</i>
	V.M.I.	100929	1	100929	3,877	0,058
	T.M./V.M.I.	353	1	353,430	0,014	0,908
	Erro	807054	31	26034	-	-
	Desvio Total	1063507	34	-	-	-
Impacto Charpy	T. M.	0,077	1	0,077	0,060	0,809
	V.M.I.	2,255	1	2,255	1,750	0,196
	T.M./V.M.I.	4,872	1	4,872	3,779	0,061
	Erro	39,959	31	1,289	-	-
	Desvio Total	47,184	34	-	-	-
σ_{fM}	<i>T. M.*</i>	<i>3,317</i>	<i>1</i>	<i>3,317</i>	<i>27,462</i>	<i>0,000</i>
	<i>V.M.I.*</i>	<i>0,853</i>	<i>1</i>	<i>0,853</i>	<i>7,058</i>	<i>0,012</i>
	T.M./V.M.I.	0,097	1	0,097	0,801	0,378
	Erro	3,745	31	0,121	-	-
	Desvio Total	8,034	34	-	-	-
E_f	<i>T. M.*</i>	<i>197669</i>	<i>1</i>	<i>197669</i>	<i>163,397</i>	<i>0,000</i>
	<i>V.M.I.*</i>	<i>13320</i>	<i>1</i>	<i>13320</i>	<i>11,011</i>	<i>0,002</i>
	T.M./V.M.I.	3096	1	3096	2,560	0,120
	Erro	37502	31	1209	-	-
	Desvio Total	252297	34	-	-	-
X_c	<i>T. M.*</i>	<i>9,624</i>	<i>1</i>	<i>9,624</i>	<i>4046</i>	<i>0,010</i>
	<i>V.M.I.*</i>	<i>0,508</i>	<i>1</i>	<i>0,508</i>	<i>213,391</i>	<i>0,044</i>
	T.M./V.M.I.	0,010	1	0,010	4,236	0,288
	Erro	0,002	1	0,002	-	-
	Desvio Total	10,160	4	-	-	-

Os dados destacados com asterisco (*) são estatisticamente significativos.

Tabela 16 – Tabela dos coeficientes de regressão para o Planejamento II.

Ensaio	Fatores	Coeficiente	Desvio Padrão	Teste T	Teste P	-95	+95
$\sigma_{esc.}$	<i>Independente*</i>	14,450	0,671	21,540	0,000	13,082	15,818
	<i>T.M.*</i>	0,035	0,013	2,640	0,013	0,008	0,063
	<i>V.M.I.*</i>	0,112	0,044	2,517	0,017	0,021	0,202
	T.M./V.M.I.	0,000	0,001	-0,553	0,584	-0,002	0,001
$\sigma_{máx.}$	<i>Independente*</i>	21,067	0,308	68,331	0,000	20,438	21,696
	<i>T.M.*</i>	0,023	0,006	3,762	0,001	0,011	0,036
	<i>V.M.I.*</i>	0,073	0,020	3,566	0,001	0,031	0,114
	T.M./V.M.I.	-0,001	0,000	-1,724	0,095	-0,002	0,000
E	<i>Independente*</i>	1468	126,320	11,624	0,000	1210	1725
	T.M.	3,714	2,516	1,476	0,150	-1,417	8,845
	V.M.I.	-7,363	8,362	-0,881	0,385	-24,418	9,691
	T.M./V.M.I.	-0,019	0,166	-0,117	0,908	-0,359	0,320
Impacto Charpy	<i>Independente*</i>	16,961	0,889	19,082	0,000	15,148	18,773
	T.M.	-0,026	0,018	-1,470	0,152	-0,062	0,010
	V.M.I.	-0,060	0,059	-1,024	0,314	-0,180	0,060
	T.M./V.M.I.	0,002	0,001	1,944	0,061	0,000	0,005
σ_{EM}	<i>Independente*</i>	35,291	0,272	129,699	0,000	34,736	35,846
	<i>T.M.*</i>	0,020	0,005	3,685	0,001	0,009	0,031
	<i>V.M.I.*</i>	0,038	0,018	2,099	0,044	0,001	0,075
	T.M./V.M.I.	0,000	0,000	-0,895	0,378	-0,001	0,000
E_f	<i>Independente*</i>	1577	27,230	57,915	0,000	1521	1632
	<i>T.M.*</i>	4,613	0,542	8,506	0,000	3,507	5,720
	<i>V.M.I.*</i>	5,479	1,803	3,039	0,005	1,802	9,155
	T.M./V.M.I.	-0,057	0,036	-1,600	0,120	-0,131	0,016
X_C	<i>Independente*</i>	29,622	0,086	346,157	0,002	28,535	30,709
	<i>T.M.*</i>	0,058	0,002	34,056	0,019	0,036	0,080
	V.M.I.	0,031	0,006	5,559	0,113	-0,040	0,103
	T.M./V.M.I.	0,000	0,000	2,058	0,288	-0,001	0,002

Os dados destacados com asterisco (*) são estatisticamente significativos.

Os coeficientes de regressão para a construção dos modelos estatísticos que satisfazem as propriedades estudadas, de acordo com as variáveis significativas estatisticamente estão demonstrados na Tabela 16, e as equações completas estão descritas a seguir:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = 21,067 + (0,023 \times TM) + [0,073 \times VMI] \quad [15]$$

$$\sigma_{esc} = 14,450 + (0,035 \times TM) + (0,112 \times VMI) \quad [16]$$

$$\sigma_{fM} = 35,291 + (0,020 \times TM) + [0,038 \times VMI] \quad [17]$$

$$E_f = 1577 + (4,613 \times TM) + [5,479 \times VMI] \quad [18]$$

$$X_c = 29,622 + (0,058 \times TM) \quad [19]$$

Onde: TM = Temperatura do molde (°C) e VM = Vazão mássica de injeção (g/s).

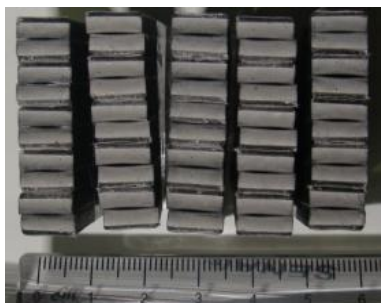


Figura 31 – Fotografias obtidas de topo das amostras fraturadas nos ensaios mecânicos. As amostras estão organizadas da seguinte forma: V4/T18, V21/T69, V21/T18, V4/T69 e V15/T45.

5.3.2 Análise Térmica – DSC

As amostras de CCA-PP apresentaram pequena variação no grau de cristalinidade (X_C), porém foram significativos estatisticamente conforme comprova a análise de variância apresentada na Tabela 15.

Aumentando a temperatura de molde assim como aumentando a vazão mássica de injeção o composto apresenta maior grau de cristalinidade, conforme demonstrado no **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Com o aumento da temperatura do molde menores gradientes térmicos entre a massa fundida de CCA-PP e a parede do molde, tornando o resfriamento mais lento da matriz polimérica. Desta forma, a massa fundida de CCA-PP estará sujeita a menores taxas de resfriamento e a cinética de cristalização será afetada de modo a aumentar o grau de cristalinidade com o decréscimo da taxa de resfriamento.

Com o aumento na velocidade de injeção (neste caso a vazão mássica de injeção), a massa polimérica sofrerá maior atrito, gerando aumento de temperatura da massa de CCA-PP. Ainda, o aumento da vazão mássica proporciona maiores taxas de cisalhamento e

consequentemente induz maior orientação de máquina nas moléculas da matriz polimérica. Com maior orientação e igual taxa de resfriamento o grau de cristalinidade do composto CCA-PP tende a ser maior.

Desta forma, os fatores de elevação da temperatura e orientação de máquina pelo aumento da vazão mássica de injeção poderão contribuir positivamente para o grau de cristalinidade do compósito CCA-PP.

Quanto maior for o grau de orientação molecular, menor o número de interações entre as moléculas poliméricas, permitindo a propagação de uma trinca de forma mais facilitada do que se existisse maior número de interações (MANRICH, 2005). Confrontando os resultados do grau de cristalinidade com os resultados mecânicos apresentados, está perfeitamente condizente com a bibliografia, onde se aumentando o grau de cristalinidade aumenta-se as propriedades mecânicas de tração e flexão.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Por meio de microscopias eletrônicas (MEV) é possível constatar a baixa interação entre a matriz polimérica e a CCA, resultado já constado na literatura (FERRO, 2007; HATTOTUWA, 2002; LEI, 2006 e MACHADO, 2007). A baixa interatividade entre Carga-Matriz (CCA-PP) proporciona prejuízos nas propriedades mecânicas do compósito, que são agravados com o aumento do percentual de carga CCA.

A Figura 32 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura para corpos de prova rompidos em ensaios de tração.

A Figura 32a, obtida da amostra TP12/PC5, mostra boa dispersão das partículas de CCA na matriz de polipropileno, sem a presença de aglomerados. A Figura 32b, obtida com maior aumento da amostra TP12/PC5 reforça a dispersão satisfatória da CCA e mostra baixa interação entre as partículas de CCA e a matriz polimérica que prejudica as propriedades mecânicas. A Figura 32c, obtida da amostra V4/T69, destaca o contorno da partícula de CCA perfeitamente liso, sem indícios de fixação da matriz polimérica. A Figura 32d, obtida da amostra TP12/PC15, comprova o fato dos vazios gerados nos polímeros não ter possíveis aglomerados de CCA.

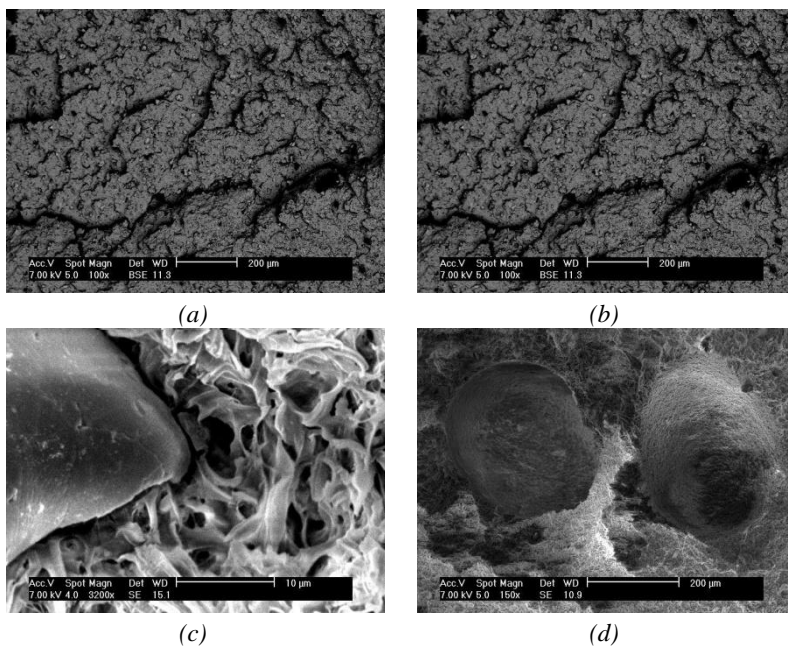


Figura 32 – Microscopias eletrônicas de varredura. (a) Amostra TP6/PC15 ilustrando a dispersão da CCA; (b) Amostra TP6/PC15 com medidas da partícula de CCA; (c) Amostra V4/T69 com destaque na baixa adesão Matriz/CCA e (d) Amostra TP6/PC5 demonstrando a baixa adesão entre Matriz/CCA.

6 CONCLUSÃO

✓ A cinza de casca de arroz que se trabalhou neste estudo apresentou qualidade satisfatória, visto que, sem nenhum tratamento prévio como calcinação ou tratamento químico o valor do teor de sílica (SiO_2) resultou em 86,37 %, tendo uma perda ao fogo total na ordem de 2,10 %. Através da termogravimetria, verifica-se que vinculado ao carbono residual tem-se somente 1,09 % de perda de massa. Este valor justifica a não calcinação deste material, economizando assim no processamento deste, entendendo-se que o seu processo de queima está satisfatório;

✓ As misturas estudadas apresentaram resultados de módulo de elasticidade superior ao polipropileno virgem, indicando aumento da rigidez no composto;

✓ As amostras formuladas apresentaram valores de impacto Charpy inferior ao polímero virgem, corroborando com a conclusão do aumento da rigidez na estrutura;

✓ Para o planejamento I (composição), os pontos estudados que apresentaram os resultados mais satisfatórios foram as amostras TP12/PC5 e TP6/PC5. Isto porque os valores de tensão de escoamento, tensão máxima e impacto Charpy foram os que menos decresceram comparados com o polímero virgem, sendo que o módulo de elasticidade obteve grande incremento, em torno de 50 %, comparado com o mesmo material. Para a tensão de escoamento e impacto Charpy a variável significativa corresponde ao incremento de CCA na matriz polimérica ao passo que, para a tensão máxima as variáveis são o tamanho de partícula, incremento de CCA e a interação destas duas. Para a deformação total e o módulo de elasticidade houve variação entre os pontos estudados, porém, estatisticamente estas não foram significativas. As micrografias dos corpos de prova de tração indicam que houve fratura dútil e frágil no mesmo corpo de prova, sendo este comportamento importante para determinadas aplicações, pois se evita a falha catastrófica de um determinado componente;

✓ Para o planejamento II (processamento), percebe-se efeito positivo das variáveis sobre o grau de cristalinidade, onde com o incremento da temperatura do molde e vazão mássica de injeção obtém-se compostos com maior grau de cristalinidade. Estando de acordo com a teoria, as características mecânicas com os valores mais elevados estão situadas exatamente onde a amostra apresentou grau de cristalinidade mais elevado, devido à formação de maiores interações entre as cadeias moleculares do polímero;

✓ Existe grande dispersão da CCA na matriz polimérica, comprovada pelas micrografias obtidas através do MEV em todos os pontos experimentais realizados. Fica evidenciado a baixa interatividade entre Cinza/Matriz, corroborando com a fragilização do composto para percentuais mais elevados de carga ao polímero. Através da microscopia óptica percebe-se a existência de vazios possivelmente atrelados à cristalização induzida, o que também compromete as propriedades mecânicas dos compostos estudados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Prosseguimento deste estudo aplicando um planejamento fatorial tipo estrela, aumentando em quatro pontos de relação entre as variáveis no planejamento experimental;
- ✓ Estudo de um agente compatibilizante entre CCA com o polipropileno;
- ✓ Realização de um novo planejamento fatorial, estudando o efeito da cinza em tamanhos de partículas muito inferiores (micronização da CCA).

8 PUBLICAÇÕES

8.1 Trabalhos Completos Publicados

NASCIMENTO, G. C.; CECHINEL, D. M.; PILETTI, R.; MENDES, E.; PAULA, M. M. S.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Effect of different concentrations and sizes of particles of rice husk ash - RHS in the mechanical properties of polypropylene. In: International Latin American Conference on Powder Technology, 7, 2009, Atibaia. *Proceedings*, 2009.

NASCIMENTO, G. C.; OLIVEIRA, C. M.; PAULA, M. M. S.; SILVA, L.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Efeito das variáveis no processo de injeção nas propriedades mecânicas do compósito polipropileno e cinza de casca de arroz. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 19, 2010, Campos do Jordão. *Anais do CBECimat*, 2010.

NASCIMENTO, G. C.; CECHINEL, D. M.; PILETTI, R.; MENDES, E.; PAULA, M. M. S.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Effect of different concentrations and sizes of particles of rice husk ash - RHS in the mechanical properties of polypropylene. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 23-28, 2010.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.23

NASCIMENTO, G. C.; CECHINEL, D. M.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Estudo da adição de cinza de casca de arroz em diferentes percentuais e tamanhos de partículas como carga em polipropileno. In: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2, 2010, Bento Gonçalves, *Anais*.

8.2 RESUMOS APRESENTADOS

NASCIMENTO, G. C.; RIELLA, H. G.; CECHINEL, D. M.; PAULA, M. M. S.; SILVA, L.; FIORI, M. A. Effect of variables in the injection process on the thermal properties of polypropylene and Rice Husk Ash (PP / RHA) composites. Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, 9, 2010, Ouro Preto, *Proceedings*.

8.3 TRABALHOS COMPLETOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÕES

NASCIMENTO, G.C.; CECHINEL, D. M.; PICCOLI, R.; RIELLA, H. G.; FILORI, M. A. Estudo de diferentes concentrações e tamanhos de

partículas de Cinza de Casca de Arroz – CCA nas propriedades mecânicas do composto CCA/Polipropileno. ***Revista E-Tech: Tecnologias para competitividade industrial***. ISSN: 1983-1838.

8.4 Resumos Aceitos para Publicação

NASCIMENTO, G. C.; CECHINEL, D. M.; RIELLA, H. G.; PAULA, M. M. S.; SILVA, L.; FIORI, M. A. Study of addition of rice husk ash in the mechanical properties polypropylene. In: ***International Symposium on Natural Polymers and Composites***, 7, 2010, Gramado.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. L. L. *Planeta Plástico*. Porto Alegre : Sagra Luzzato, 2000, 285 p.

ANGEL, J. D. M.; VÁSQUEZ, T. G. P.; JUNKES, J. A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, nº 5, p. 1110-1114, 2009.

Arroz brasileiro
<<http://www.arroz.agr.br/site/estatisticas/html/tab201.htm>>. Acesso em 18/12/10.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª ed., Castellón : Instituto de Tecnología Cerámica, 2002, 292 p.

CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed., Rio de Janeiro : LTC, 2002, 589 p.

CALLISTER Jr., W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 5ª ed., New York : John Wiley & Sons, 2000, 871 p.

CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. São Paulo : Artliber, 2002, 183 p.

CANEVAROLO Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo : Artliber, 2003, 448 p.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUZA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S.; RODRIGUES, E. A. Uso da cinza de casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorventes de Zn (II) em soluções aquosas. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, nº 6, p. 1378-1383, 2009.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUZA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S.; RODRIGUES, E. A. Uso da cinza de casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorventes de Zn (II) em soluções aquosas. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, nº 6, p. 1378-1383, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ***Acompanhamento da safra brasileira: grãos, sexto levantamento, março 2011***. Companhia Brasileira de Abastecimento. Brasília : CONAB, 2011.

COSTA, H. M. da, VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R. e FURTADO, C. R. G. Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 13, nº 2, p. 102-106, 2003.

DAROLT, R. D.; FENILI, C.; NASCIMENTO, G. C.; MONDARDO, J. C. Estudo do efeito do tempo no rendimento da moagem via seca. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 15, nº 3, p. 31-33, 2010.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OILIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. ***Química Nova***, v. 29, nº 6, 1175-1179, 2006.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização da Cinza de Casca de Arroz para uso como Matéria Prima na Fabricação de Refratários de Sílica. ***Química Nova***, v. 24, nº 6, p. 778-782, 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. ***Cerâmica Industrial***, v. 10, nº 2, p. 22-25, 2005.

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A. e; WIEBECK, H. Uso da Cinza da Casca de Arroz com Carga em Matrizes de Poliamida 6 e Poliamida 6.6. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 17, nº 3, p. 240-243, 2007.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R; HOFFMANN, R. S.; JÚNIOR, U. L. P.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. ***Química Nova***, São Paulo, v. 28, nº 6, p. 1055-1060, 2005.

HARPER, C. A. ***Modern Plastics Handbook***. Maryland : McGraw-Hill, 1999.

HATTOTUWA, G. G.; PREMALAR, H. I.; BAHARIN, A. , C. A. Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites.

Polymer Testing, v. 21, p. 833-839, 2002.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a Indústria Automobilística. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 13, nº 2, p. 107-114, 2003.

LEI, S. G.; HOA, S.V.; TON-THAT, M.-T. Effect of Clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. ***COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY***, v. 66, p. 1274-1279, 2006.

MACHADO, M. M.; ALFARO, E. de F.; FERRO, W. P. e SILVA, L. G. A. Estudo da Viabilidade da Substituição do Talco por Cinza de Casca de Arroz como Carga em Polipropileno. Congresso Brasileiro de Polímeros, 9º, out. 2007, Campina Grande – Paraíba. ***ANAIS...***, São Carlos – São Paulo, ABPOL, out. 2007.

MANO, E. B. ***Polímeros como Materiais de Engenharia***. 2ª reimpressão, São Paulo : Edgard Blücher, 2000, 197 p.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. ***Introdução a Polímeros***. 2ª ed. rev. e ampl., São Paulo : Edgard Blücher, 1999, 191 p.

MANRICH, S. ***Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes***. São Paulo : Artliber Editora, 2005, 431 p.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. ***Planejamento e Otimização de Experimentos***. Campinas : Ed. UNICAMP, 1995.

POPULATION REFERENCE BUREAU. *World Population Data Sheet*. <<http://www.prb.org>>. Acesso em 06/11/11.

RABELLO, M. S. ***Aditivação de Polímeros***. São Paulo : Artliber, 2000, 242 p.

ROSSI, L. A.; CARDOSO, P. E. dos R. e BERALDO, A. L. Avaliação térmica de placas de argamassa de cimento e casca de arroz aquecidas por resistência elétrica. ***Engª Agrícola***, Jaboticabal, v. 25, nº 1, p. 37-45, jan./abr., 2005.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. ***Revista do Instituto Geológico***, São

Paulo, v. 27-28 (1/2), p. 65-78, 2007.

SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 3ª ed., Lisboa : McGraw-Hill, 1998, 892 p.

UMAMAHESWARAN, K.; BATRA, V. S. Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. *Fuel*, v. 87, p. 628-638, 2008.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia*. São Paulo : Artliber, 2005, 349 p.

ZANINI, L. C. *Adição de Carga Mineral em Peças de Polipropileno Injetadas*. 2008. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 10004:2004*. Resíduos Sólidos – Classificação.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 10520:2002*. Informação e Documentação – Citações em Documentos – Apresentação.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 12225:2004*. Informação e Documentação – Lombada – Apresentação.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 14724:2011*. Informação e Documentação – Trabalhos Acadêmicos – Apresentação.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 6023:2002*. Informação e Documentação – Referências – Elaboração.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 6027:2003*. Informação e Documentação – Sumário –

Apresentação.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6028:2003**. Informação e Documentação – Resumo – Apresentação.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6034:2004**. Informação e Documentação – Índice – Apresentação.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9564:1986**. Plásticos Rígidos – Determinação da Resistência ao Impacto Charpy.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9622:1986**. Plásticos – Determinação das Propriedades Mecânicas à Tração.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras**. 1ª ed., São Paulo : Edgard Blücher, 2000, 224 p.

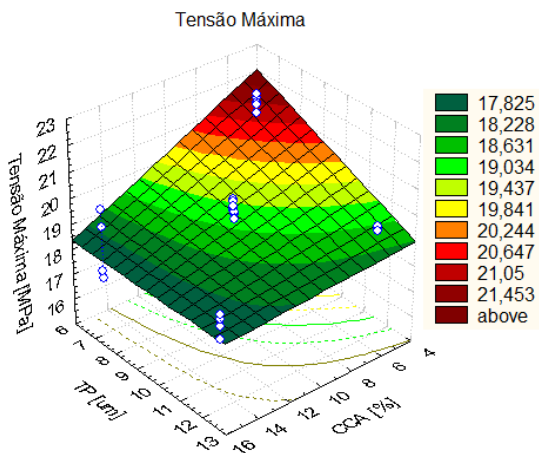
TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. 10ª ed., Rio de Janeiro : LTC, 2008, 696 p.

APÊNDICES

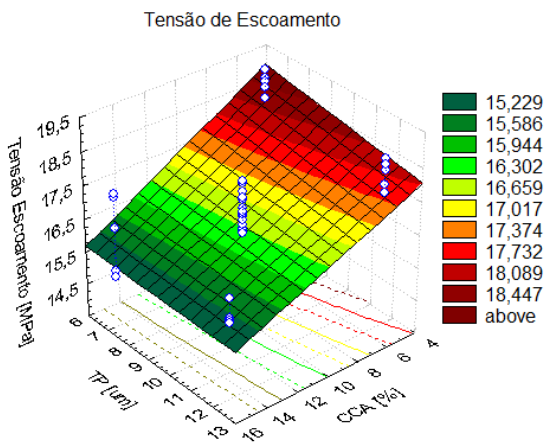
APÊNDICE A – Tabela dos resultados mecânicos para o planejamento de composição

Amostras	σ_{esc} [MPa]	$\sigma_{máx}$ [MPa]	E [MPa]	Impacto [kJ/m ²]	E_f [MPa]	σ_{TM} [MPa]
TP12/PC15	15,3 ± 0,4	17,5 ± 0,5	2177 ± 323	7,5 ± 2,0	2068 ± 84	7,5 ± 2,0
TP6/PC15	15,5 ± 1,4	17,6 ± 1,6	2094 ± 374	7,9 ± 1,5	1931 ± 34	7,9 ± 1,5
TP12/PC5	17,9 ± 0,5	18,5 ± 0,1	2364 ± 397	16,4 ± 2,8	1961 ± 40	16,4 ± 2,8
TP6/PC5	18,6 ± 0,4	21,0 ± 0,3	2309 ± 306	20,7 ± 2,1	1980 ± 42	20,7 ± 2,1
TP9/PC10 – 1	16,3 ± 0,7	19,3 ± 0,3	2234 ± 398	9,1 ± 2,1	2059 ± 20	9,1 ± 2,1
TP9/PC10 – 2	16,5 ± 0,4	19,0 ± 0,2	2347 ± 230	11,4 ± 1,7	2029 ± 24	11,4 ± 1,7
TP9/PC10 – 3	16,1 ± 0,7	18,9 ± 0,2	2310 ± 297	10,2 ± 1,3	2105 ± 79	10,2 ± 1,3

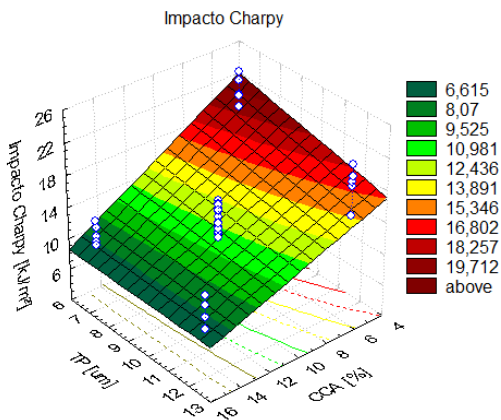
APÊNDICE B – Gráfico de superfície de resposta para tensão máxima para o planejamento de composição



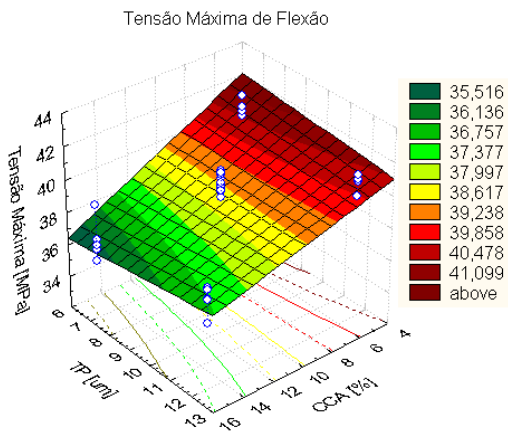
**APÊNDICE C – Gráfico de superfície de resposta para
tensão de escoamento para o planejamento de
composição**



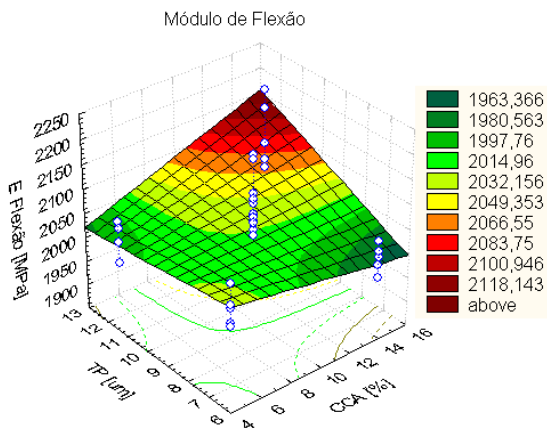
APÊNDICE D – Gráfico de superfície de resposta para impacto Charpy para o planejamento de composição



APÊNDICE E – Gráfico de superfície de resposta para a tensão máxima de flexão para o planejamento de composição



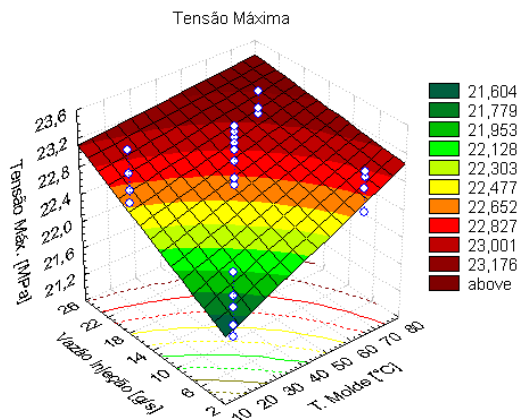
APÊNDICE F – Gráfico de superfície de resposta para o módulo de flexão para o planejamento de composição



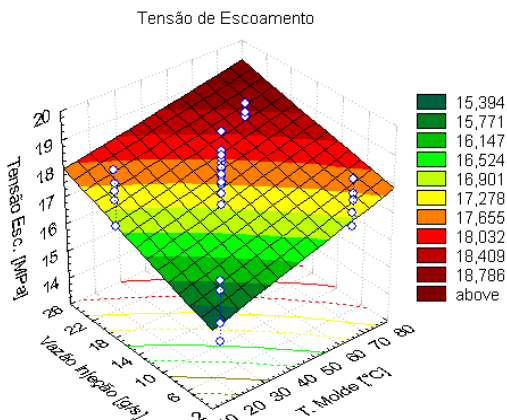
APÊNDICE G – Tabela dos resultados para o planejamento de processamento

<i>Amostras</i>	σ_{esc} [MPa]	σ_{mix} [MPa]	E [MPa]	<i>Impacto</i> [kJ/m ²]	E_f [MPa]	σ_{M1} [MPa]	X _c [%]
V4/T18	15,3 ± 1,2	21,6 ± 0,4	1539 ± 164	16,3 ± 1,2	35,7 ± 0,4	1668 ± 39	30,8
V21/T69	18,2 ± 0,3	22,9 ± 0,2	1613 ± 243	16,9 ± 0,9	36,9 ± 0,2	1918 ± 53	34,4
V21/T18	17,0 ± 0,9	22,5 ± 0,4	1437 ± 95	15,8 ± 0,4	36,2 ± 0,5	1744 ± 22	31,4
V4/T69	17 ± 0,8	22,6 ± 0,3	1729 ± 157	15,4 ± 1,1	36,7 ± 0,1	1895 ± 23	34,0
V15/T45 – 1	17,8 ± 0,7	23,1 ± 0,4	1493 ± 147	16,1 ± 0,9	36,7 ± 0,4	1839 ± 35	32,4
V15/T45 – 2	17,6 ± 1,1	22,8 ± 0,4	1424 ± 85	16,5 ± 1,8	36,7 ± 0,3	1827 ± 29	32,3
V15/T45 – 3	17,7 ± 0,6	23,0 ± 0,1	1410 ± 123	17,5 ± 0,5	36,6 ± 0,2	1851 ± 25	31,9

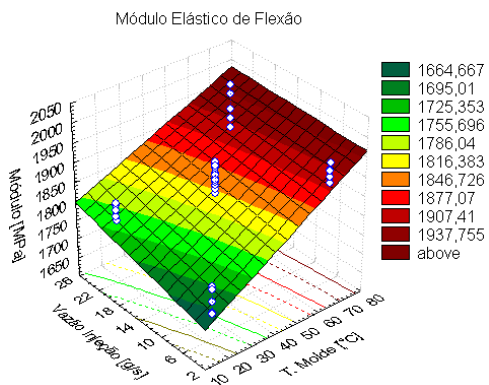
APÊNDICE H – Gráfico de superfície de resposta para tensão máxima para o planejamento de processamento



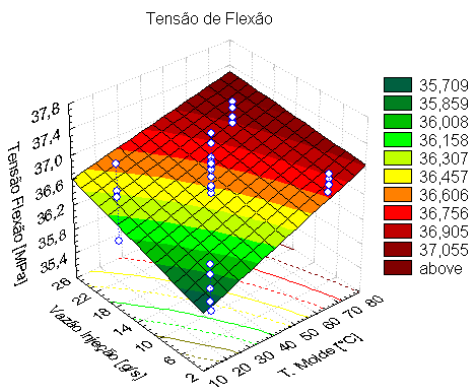
APÊNDICE I – Gráfico de superfície de resposta para tensão de escoamento para o planeamento de processamento



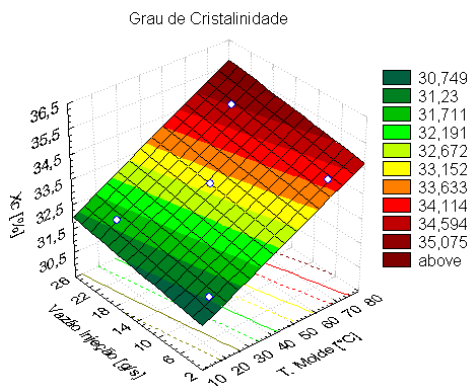
APÊNDICE J — Gráfico de superfície de resposta para o módulo elástico de flexão do planeamento de processamento



APÊNDICE K – Gráfico de superfície de resposta para módulo de flexão do planeamento de processamento

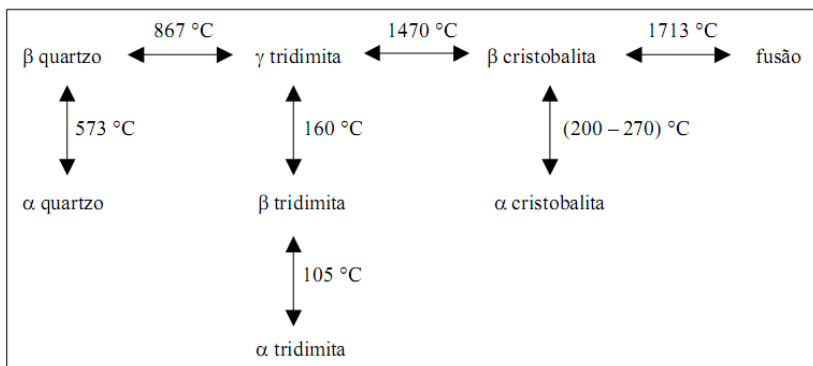


APÊNDICE L – Gráfico de superfície de resposta para o grau de cristalinidade do planejamento de processamento



ANEXOS

ANEXO A – TRANSFORMAÇÕES ALOTRÓPICAS DA SÍLICA



Fonte: BARBA, 2002, p. 113.